

03500.017604.



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

|                                    |   |                            |
|------------------------------------|---|----------------------------|
| In re U.S. Patent Application of:  | ) |                            |
|                                    | : | Examiner: Unassigned       |
| Hiroyuki OGINO, et al.             | ) |                            |
|                                    | : | Group Art Unit: Unassigned |
| Appln. No.: 10/670,242             | ) |                            |
|                                    | : |                            |
| Filed: September 26, 2003          | ) |                            |
|                                    | : |                            |
| For: IMAGE FORMING PROCESS, IMAGE- | ) | March 22, 2004             |
| RECORDED ARTICLE, LIQUID           | : |                            |
| COMPOSITION AND INK-JET            | ) |                            |
| RECORDING APPARATUS                | : |                            |

**Mail Stop Missing Parts**  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

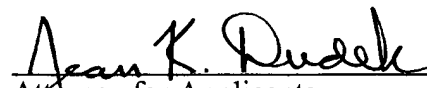
In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is one certified copy of each of the following foreign applications:

Japanese Patent Appln. No. 2002-287619, filed September 30, 2002, and

Japanese Patent Appln. No. 2002-287624, filed September 30, 2002.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our Washington, D.C. office by telephone at (202) 530-1010. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

  
Attorney for Applicants  
Jean K. Dudek  
Registration No. 30,938

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200  
JKD:ayr  
161133 v 1

CF017604

US / sug

10/670,242

September 24, 2003

(As requested by the Applicant)

IMAGE FORMING PROCESS...

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 9月30日

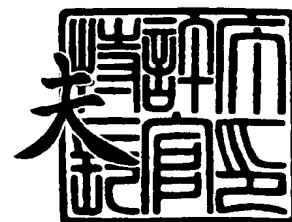
出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-287619  
[ST. 10/C]: [JP2002-287619]

出 願 人  
Applicant(s): キヤノン株式会社

2003年10月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特2003-3086582

【書類名】 特許願

【整理番号】 4640117

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41J 2/01

【発明の名称】 画像形成方法および画像記録物、液体組成物、インクジェット記録装置

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 荻野 博幸

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 高田 陽一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 澤田 崇

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 高山 日出樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 伊藤 雅教

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 浦和 茂登男

## 【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100088328

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成方法および画像記録物、液体組成物、インクジェット記録装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 画像の少なくとも一部に被覆層を有する画像記録物の形成方法であって、

水性媒体と、下記一般式（１）で表される構造を有する高分子と、を含む液体組成物を用意する工程と、

記録媒体にインクジェット記録方法により形成した画像を有し、該画像の表面 pH が前記高分子が不溶化する pH である画像記録物を用意する工程と、

前記記録物の画像上の少なくとも一部に前記液体組成物を付与し、該液体組成物に含まれる高分子を該画像の表面 pH によって不溶化させることにより該液体組成物の付与位置に被覆層を形成する工程と、  
を有することを特徴とする記録画像物の形成方法。

—COOA・・・（１）

（但し、式中の A はアルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わす。）

【請求項 2】 前記高分子がアクリル酸系単量体からなる単位を含むビニル共重合体である請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 3】 前記高分子が紫外線吸収能を有する単量体からなる単位を含む請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 4】 前記液体組成物が、エチレンオキサイドを持った界面活性剤を含有する請求項 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 5】 前記記録媒体がアルミナ水和物を含む多孔質インク受容層を有し、かつ表面 pH が 5.4～7.0 の範囲にある請求項 1～4 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 6】 インクジェット記録法により得られた画像記録物の画像の少なくとも一部に被覆層を形成するための液体組成物であって、

水性媒体と、下記一般式（１）で表される構造を有する高分子と、を含み、該

高分子が前記画像の表面pHによって不溶化し得る状態で該水性媒体に溶解していることを特徴とする液体組成物。

—COOA・・・(1)

(但し、式中のAはアルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わす。)

【請求項7】 液体を保持する液体保持部と、該液体保持部から供給された液体を吐出する液体吐出部とを有するインクジェット装置において、

該液体が請求項7に記載の液体組成物であることを特徴とするインクジェット装置。

【請求項8】 請求項1記載の画像記録物の形成方法によって得られたことを特徴とする画像記録物。

【請求項9】 前記画像上に形成された被覆層が、該被覆層が、該画像の表層に含浸して不溶化した高分子を含む層を更に有する請求項9に記載の画像記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は画像形成方法および画像記録物、その形成に用いる液体組成物及びインクジェット記録装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて、紙などの被記録媒体に付着させ、画像、文字などを記録するものであるが、高速低騒音、多色化が容易であり、記録パターンの融通性が大きい、現像、定着が不要などの特徴があり、近年、各種画像の記録装置として情報機器をはじめ各種の用途において急速に普及している。更に多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷や、カラー写真方式による印画と比較して遜色のない記録を得ることも可能であり、作成部数が少ない場合には通常の色印刷や印画によるよりも安価であることから、フルカラー画像記録分野にま

で広く応用されつつある。

#### 【0003】

また、近年、ベーマイト構造のアルミナ水和物を用いた塗工層を有する被記録媒体が提案されており、例えば、特許文献1にその代表例が開示されている。

#### 【0004】

これらのアルミナ水和物を用いた被記録媒体は、アルミナ水和物が正電荷を持っているため、インク染料の定着が良く、発色の良い画像が得られること、更に、画質、特にフルカラー画像における画質及び光沢の点で従来の被記録媒体に比べ好ましいなどの長所を有している。

#### 【0005】

しかしながら、上述のごとき染料系インクとアルミナ水和物を用いた被記録媒体によって、銀塩プリントに匹敵、またはそれを凌ぐ画質が得られているものの、形成された高画質の画質を長時間維持することに関して、特に、空気中のオゾンガス等の物質による劣化に対する耐性（耐ガス性）は、満足する性能を有していない場合が生じているのが現状である。

#### 【0006】

得られる記録物の画像耐久性の向上を目的とした技術としては、画像形成後の記録材表面に保護層を設ける方法が開示されている。例えば、画像記録物上に保護膜として各種プラスチックフィルムをラミネートする方法が、特許文献2に開示されている。

#### 【0007】

また、特許文献3には、被記録媒体のインク受容層中に熱可塑性高分子からなる微粒子を含有させておき、インク吸収性を保った状態で印字を行った後、微粒子を熱や溶剤により溶融、溶解して樹脂皮膜を表面に形成して保護皮膜とする方法が記載されている。

#### 【0008】

被覆層を形成する手段として画像形成方法と同じ方式を用いる例としては、特許文献4に、インクジェット方式によりエマルジョン等の膜形成機能を有する樹脂を含む補助液を吐出することによって被覆層を形成する方法が開示されている。



## 【0009】

## 【特許文献1】

特開平7-232475号公報

## 【特許文献2】

特開2001-158092号公報

## 【特許文献3】

特開平10-315448号公報

## 【特許文献4】

特開2000-225695号公報

## 【0010】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平10-315448号公報等に記載の方法では、確かに耐ガス性は良好となるものの、画像の記録装置以外に、ラミネート装置や熱可塑性高分子からなる微粒子の溶融、溶解のための装置を別途設ける必要があり、ランニングコストのアップや装置が大掛かりになってしまう等の問題がある。

## 【0011】

また、特開2000-225695号公報記載のようなエマルジョンのような自己造膜性を有する樹脂を吐出用の液体中に含有させた場合、微細なノズル先端における長期の放置による固化（ノズルつまり）を引き起こしやすい場合がある。

## 【0012】

本発明は上記の問題を解決する目的でなされたものであり、画像の少なくとも一部に被覆層を形成することで画像品位、耐ガス性、耐擦性に優れた画像記録物を提供でき、しかも被覆層形成用の液体の使用によるインクジェット記録装置のノズル目詰まりの発生を防止でき、かつ小型化された装置によっても被覆層の形成により画像品位、耐ガス性、耐擦性に優れた画像記録物を形成可能である画像記録物の形成方法を提供することにある。本発明の他の目的は、画像品位、耐ガス性、耐擦性に優れた画像記録物を提供することにある。本発明の他の目的はこの画像記録物の形成方法に用いられる被覆層形成用の液体組成物及びそれを用い

る記録装置を提供することにある。

【0013】

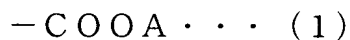
【課題を解決するための手段】

上記の目的は、以下の本発明によって達成される。すなわち本発明の画像記録物の形成方法は、画像の少なくとも一部に被覆層を有する画像記録物の形成方法であって、

水性媒体と、下記一般式（1）で表される構造を有する高分子と、を含む液体組成物を用意する工程と、

記録媒体にインクジェット記録方法により形成した画像を有し、該画像の表面pHが前記高分子が不溶化するpHである画像記録物を用意する工程と、

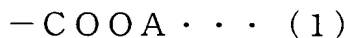
前記記録物の画像上の少なくとも一部に前記液体組成物を付与し、該液体組成物に含まれる高分子を該画像の表面pHによって不溶化させることにより該液体組成物の付与位置に被覆層を形成する工程と、  
を有することを特徴とする。



（但し、式中のAはアルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わす。）

本発明の液体組成物は、インクジェット記録法により得られた画像記録物の画像の少なくとも一部に被覆層を形成するための液体組成物であって、

水性媒体と、下記一般式（1）で表される構造を有する高分子と、を含み、該高分子が前記画像の表面pHによって不溶化し得る状態で該水性媒体に溶解していることを特徴とする。



（但し、式中のAはアルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わす。）

本発明のインクジェット装置は、液体を保持する液体保持部と、該液体保持部から供給された液体を吐出する液体吐出部とを有するインクジェット装置において、

該液体が上記構成の液体組成物であることを特徴とする。

## 【0014】

本発明の画像記録物は、上記の画像記録物の形成方法によって得られたことを特徴とする。

## 【0015】

本発明においては、画像の少なくとも一部に付与された液体組成物中に溶解した状態で含まれた高分子が、画像の表面pHの作用により不溶化して被覆層が形成される。この被覆層によれば、画像品位を向上させる効果を有することできるとともに、耐ガス性や耐擦性を画像に付与することが可能となる。なお、画像上の被覆層の形成位置は、染料などの色材による着色部に限定されず、非着色部のみであつてもよい。

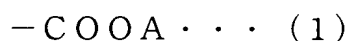
## 【0016】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の画像形成方法について詳細に述べる。

## (記録方法)

本発明における被覆層形成用の液体組成物は、下記一般式(1)で表される構造(以下カルボン酸塩を表す)を有する高分子を含む。



(但し、式中のAはアルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わす。)

この高分子は、水性媒体中に溶解しており液体組成物が付与される画像の表面pHの作用により、不溶化する。その好ましい態様としては、画像の表面pHよりも高いpHに調整された液体組成物を、液体組成物のpHよりも低いpHを有する画像上に付与することで高分子の不溶化による被覆層の形成を行なう方法を挙げることができる。すなわち、画像上に付与された液体組成物中の高分子は画像上で瞬時に不溶化して高分子と水性媒体(溶媒成分)が固液分離し、水性媒体成分は更に画像が形成された記録媒体中に吸収されることで、画像上に不溶化した高分子から得られる被覆層が形成される。

## 【0017】

本発明の記録方法により被覆層形成後のべとつきもなく、画像品位、耐ガス性

、耐擦性の良好な記録画像が得られる理由について本発明者らは以下のように考える。即ち、色材を含む記録液をインクジェット記録方法により吐出させて画像記録した後に、被覆層形成用の液体組成物を、液体組成物中に含まれる高分子が不溶化する表面pHを有する画像の少なくとも一部に付与することで、画像のpHの作用、例えばそこに存在する酸によって高分子を瞬時に不溶化させて固液分離し、溶媒成分のみを画像が形成されている記録媒体中に吸収させて、画像上に被覆層を形成させる。この被覆層の形成により種々の物理的または化学的な変化から記録画像が保護され、記録画像により高い耐ガス性と高い印字濃度が付与される。また、画像上の非着色部に被覆層を形成させた場合においても汚れ付着防止等の効果が付与される。具体的には、画像記録後にインクジェット記録方式または種々のインク塗布方式により被覆層形成用の液体組成物を、液体組成物中の高分子が不溶化する表面pHを有する画像上に付与した際、画像が形成されている記録媒体が有する酸によって高分子のカルボン酸塩の対イオンが脱離しプロトン化することで、高分子が不溶化凝集して結晶性の高い薄膜が形成される。これにより種々の物理的または化学的な変化から記録画像が保護され、記録画像がガスに対して高い堅牢性が得られるのである。

#### 【0018】

本発明で画像上に形成される被覆層の厚みは、液体組成物中の高分子量と単位面積あたりの液体組成物の付与量によって決まる。好ましい範囲としては、被覆層の厚みが50～10000nmの範囲があげられる。被覆層の厚みがこの範囲を超える場合には、記録画像のヘイズが被覆層の存在により上昇し、白モヤがかかった状態になることがあるとともに、膜の存在そのものが認識できてしまい、記録物としての品位を低下させることがある。また、被覆層の厚みがこの範囲に満たない場合には十分なガスバリア性が得られないことがある。また、液体組成物の塗布手段としてインクジェット方式を用いた場合には、より好ましい被覆層の厚みの範囲として50～1000nmの範囲があげられる。被覆層の範囲がこの範囲を超える場合には、後述する液体組成物中の高分子の固形分濃度を高めることが必要となり、固着性や吐出性に問題が生じる場合がある。

#### 【0019】

また、本発明では、画像面の表層に含浸して不溶化した高分子からなる層が画像面上に位置する被覆層と一体化した構成を好ましい形態としてあげることができる。画像が形成された記録媒体の表層の内部に高分子の含浸層を形成させることで、過度な擦過や折り曲げ時における表面被覆層に生じるわずかな傷や亀裂部分からの耐ガス性の低下を改善することができる。このときの内部に形成させる含浸層の厚みは表面側から  $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲が好ましい。記録媒体内部の含浸層の厚みがこの範囲を超えるとヘイズや白もやにより、画像品位を低下させることがある。また、この範囲に満たないと記録媒体内部に含浸層を形成する効果が得られないことがある。

#### 【0020】

なお、本発明における被覆層及び含浸層の厚みは、記録物断面の走査型電子顕微鏡観察によって測定できる。

#### 【0021】

本発明においては後述する被覆層形成用の液体組成物の画像上への付与手段は、特に限定されず、ロールコーターやリバースコーター等の一般的な塗工方法や、色材を含む記録液と同様にインクジェット記録方法を用いることができ、これらの付与手段によって、既に画像が形成された記録媒体上に液体組成物を付与することができる。また、インクジェット記録方法を使用した場合には液体組成物中の高分子による被覆層形成部位は、記録媒体上に形成された画像上の着色部（色材による着色部）の全面あるいは一部のみ、着色部と非着色部を含む全面あるいは一部、あるいは着色されていない部分（非着色部）の全面あるいは一部のみでも良い。特に、インクジェット記録方法を用いることで、付与位置の制御と被覆層の薄膜化と均一化が容易となり、更には、画像の形成方法と同一なことで、インクジェット記録用ヘッドに液体組成物用のノズルを追加する等、被覆層形成用のユニットを別途設ける必要がないため、小型化が可能となる。

#### 【0022】

本発明では記録媒体に対して、液体組成物及び記録液の吸収性が各々下記の範囲であることが好ましい。液体組成物の記録媒体への吸収性は J. TAPPI No. 51 で規定されているブリストー法における  $0.025$  秒から  $0.1$  秒にお

ける吸収係数： $K_{\alpha 1}$ が0.5から1.5 ( $\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1/2}$ ) の範囲であることが好ましい。 $K_{\alpha 1}$ が0.5よりも小さいと被覆層の乾燥（液体組成物中の溶媒成分の記録媒体への浸透）が不十分でべとつきが残ってしまうことがある。また、 $K_{\alpha 1}$ が1.5よりも大きい場合には、発色性が低下してしまうことがある。発色性が低下してしまう原因としては、画像を形成している色材が、液体組成物中の溶剤の浸透とともに、記録媒体の厚み方向の裏面側に押し流されてしまうものと考えられる。液体組成物の記録媒体への吸収係数のコントロール方法としては、後述するような液体組成物に含有されるの高分子の種類、濃度、カルボン酸塩含有量や溶剤の種類、更には記録媒体のインクを受容する部分などの細孔径、表面pH等によって制御することができる。

#### 【0023】

また、記録液の記録媒体への吸収性はJ. TAPPI No. 51で規定されているブリストー法における0.025秒から0.1秒における吸収係数： $K_{\alpha 2}$ が、1.0から3.0 ( $\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1/2}$ ) の範囲が好ましい。 $K_{\alpha 2}$ が、1.0から3.0 ( $\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1/2}$ ) の範囲であれば、発色性、ビーディング（吸収スピード不足に伴う染料の凝集）抑制や、更には、色材を含む記録液のインクジェットによる記録と液体組成物の付与までの時間差が短い場合においても、発色性の低下や画像乱れを防ぐ、という優れた効果を得ることができる。記録液の記録媒体への吸収係数のコントロール方法としては、後述するような色材の種類、濃度、溶剤の種類、界面活性剤の添加や、更には記録媒体のインクを受容する部分などの細孔径等によって制御することができる。

#### 【0024】

更に、本発明では、上記の2種の吸収係数の比： $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ としては、0.8以下であることが好ましい。0.8以下とすることで、色材を含む記録液のインクジェットによる記録と液体組成物の付与までの時間差が短い場合においても、発色性の低下や画像乱れを防ぐ効果が優れている。

#### 【0025】

（液体組成物）

次に本発明における被覆層形成用の液体組成物について説明する。液体組成物

中のカルボン酸塩を有する高分子としては、液体組成物中に安定して溶解し、かつ画像の表面pHの作用によって不溶化して安定した層を形成し得るものであればよい。例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、マレイン酸のハーフエステル、イタコン酸等のアクリル酸系単量体の1種以上を用いて得られたビニル共重合体を塩基性物質の添加により可溶化したものが好ましい。

#### 【0026】

この際の塩基性物質としては、特に制限されることなく水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物や、アンモニア水、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、アミノメチルプロパノール、アミノメチルプロパンジオール、アミノエチルプロパンジオール等があげられる。

#### 【0027】

上記アクリル酸系単量体と共重合させることのできる単量体としては、目的とする特性を有する高分子を形成できるものであれば特に限定されないが、例えば、次のような単量体の少なくとも1種を用いることができる。すなわち、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*n*-アミル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリレート単量体等があげられる。より高いガスバリア性を有する被覆膜を得る為には、任意の炭素数、好ましくは7~26の芳香族アルキル基または環状脂肪族アルキル基を含有する単量体からなる単位を有するビニル共重合体であることが更に好ましい。このような単量体としては、例えば、スチレンモノマー、ベンジル（メタ）アクリレート、2-アントリル（メタ）アクリレート、2-（ベンゾイルオキシ）エチル（メタ）アクリレート、2-（5-エチル-2-ピリジル）エチル（メタ）アクリレート、[1, 1'-ビフェニル]-4-イル（メタ）アクリレート、7-オキソ-1, 3, 5-シ

クロヘプタトリエン-1-イル (メタ) アクリレート、8-キノリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、シクロドデシル (メタ) アクリレート、1-メチルヘキシル (メタ) アクリレート、1-メチルヘプチル (メタ) アクリレート、2-メチルペンチル (メタ) アクリレート、1-シクロヘキシル-3-アゼチジニル (メタ) アクリレート、9-カルバゾリルメチル (メタ) アクリレート、テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル (メタ) アクリレート、3-ニトロフェニル (メタ) アクリレート、1-(3-ペリレニル) エチル (メタ) アクリレート、(3-メチルオキシラニル) メチル (メタ) アクリレート等が挙げられ、これらから選択された少なくとも1種を用いることができる。

#### 【0028】

本発明における対イオン (一般式 (1) 中のA) としては、アルカリ金属、アンモニウム、有機アンモニウムが挙げられ、これらから選択された少なくとも1種を用いることができる。アルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム等が挙げられ、有機アンモニウムとしては、モノエタノールアンモニウム、ジエタノールアンモニウム、トリエタノールアンモニウム、モノイソプロパノールアンモニウム、ジイソプロパノールアンモニウム、トリイソプロパノールアンモニウム、モノメチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、モノエチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、等のアルキルアンモニウム、アルカノールアンモニウムがあげられる。

#### 【0029】

また、本発明では、上述の表面の被覆層とともにその下部に、画像が形成されている記録媒体の表層に含浸し、不溶化した高分子からなる含浸層を形成させるために、液体組成物中にこれら水溶性高分子の中から、不溶化の挙動の異なる少なくとも2種の高分子を含有することが好ましい。2種の高分子としては、(1) 芳香族アルキル基または環状脂肪族アルキル基を含有する単量体とアクリル酸系単量体からなるビニル共重合体の少なくとも一種と、(2) 芳香族アルキル基または環状脂肪族アルキル基を含まない単量体とアクリル酸系単量体からなるビニル共重合体の少なくとも1種と、の組合せが好ましい。このような少なくとも



2 種の水溶性高分子を含有することで、記録媒体の表面上および表層内部に不溶化した高分子を主体として形成された層を得ることができる。表面および表層内部に高分子から形成された層が一体化して設けられることにより、過度の擦過や折り曲げじにおいても十分なガスバリア性を保つことができる。

#### 【0030】

このような高分子の組合せにより記録媒体の表面上および表層内部に層ができる理由は明らかではないが、本発明者らは、以下のように考えている。即ち、液体組成物中の高分子が不溶化するときの状態が被覆層形成に大きく関与しており、高分子が自身の疎水性、結晶性などにより不溶化の際、塊状固形物として析出する場合は、記録媒体表面に被覆層を形成するが記録媒体内部には被覆層が形成されず、一方、高分子が不溶化の際、微粒子状の分散体として析出する場合は、記録媒体の表層内部にも含浸して層が形成されるのではないかと考えている。具体的には、芳香族アルキル基または環状脂肪族アルキル基を含有する単量体とアクリル酸系単量体からなるビニル共重合体は、記録媒体表面に被覆層を形成しやすく、一方、芳香族アルキル基または環状脂肪族アルキル基を含まない単量体とアクリル酸系単量体からなるビニル共重合体は記録媒体内部に含浸層を形成しやすく、これら 2 種の高分子を併用することで記録媒体の表面および内部に被覆層が形成できているのではないかと考えている。

#### 【0031】

本発明のカルボン酸塩を有する高分子の分子量としては、例えば塩基性物質の添加前の重量平均分子量で 1000 から 100000 の範囲、好ましくは 1000 から 50000 の範囲が使用できる。重量平均分子量が 100000 を超えると液体組成物の粘度が高くなる傾向があり、均一な皮膜が得られにくいことがある。また、重量平均分子量が 1000 に満たないと、十分なガスバリア性を有する被覆層が得られないことがある。ここで重量平均分子量は GPC (Gel Permeation Chromatography) により、THF/DMF 混合溶媒系でポリスチレン換算値を用いて表す。

#### 【0032】

本発明のカルボン酸塩を有する高分子の酸価は、例えば (メタ) アクリル酸系

共重合体を使用する場合、50以上で300以下が好ましい。50に満たない場合には、固着性の点で問題が生じる場合がある。特にサーマル方式のインクジェットを使用する場合はヒーター上でのコゲの原因となり、安定した吐出性が得られないことがある。一方、300を超えると、紙面上での不溶化がおきにくくなり、被覆層を形成させるため記録媒体の表面pHを極端に下げなくてはならず、画像の色味が問題となる場合がある。なお、本発明における酸価はJISK0070に準拠した測定方法で測定される。

#### 【0033】

本発明のカルボン酸塩を有する高分子のガラス移転点(Tg)は好ましくは-50~130℃の範囲、より好ましくは-40~130℃の範囲が、更により好ましくは-20~120℃の範囲があげれる。この範囲を満たすことにより、被覆層のべとつき感や被覆層の折り曲げ等に生じる亀裂等によるガス性低下を抑制することができる。

#### 【0034】

液体組成物に含有させる高分子の製造法には、通常のラジカル重合法を用いることができ、塊状重合、懸濁重合、乳化重合等を用いることができる。溶媒中では、原料モノマー濃度が、好ましくは15.0から35.0質量%の範囲で重合が行われる。この場合の重合開始剤としては、一般的なラジカル重合開始剤を用いることができるが、その中でもアゾ化合物、過酸化物系化合物が好ましい。

#### 【0035】

本発明の高分子には必要に応じて上記単量体以外に各種機能を持った単量体を含ませても良い。例えば、紫外線吸収能を有する単量体を含ませることにより、本発明で形成した記録物の耐光性を大きく向上することができ好ましい。

#### 【0036】

紫外線吸収能を有する単量体としては、紫外線を吸収する効果を持つものであれば特に限定しないが、ベンゾトリアゾール系化合物やベンゾフェノン系化合物、ヒンダードアミン系化合物を含有するような単量体が適している。具体的には次のようなモノマーの少なくとも1種を用いることができる。すなわち2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリア

ゾール、2-ヒドロキシ-5-メタクリロキシエチル-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-メタクリロキシエチル-4-オクチロキシベンゾフェノン等である。

#### 【0037】

また、本発明の液体組成物のpHは、塩基性物質の添加量やpH調整剤などによって調整され、上述のカルボン酸塩を有する高分子が水溶化するpHである必要がある。好ましい液体組成物のpHとしては5.4から11.0の範囲があげられる。液体組成物のpHが11.0を超えるとヘッド等の液体組成物と接触する部材の耐久性が問題となることがあり、液体組成物のpHが5.4に満たない場合には、後述するが、記録媒体の表面pHを極端に下げなくてはならず、画像の色味が問題となる場合がある。また、液体組成物のpHと後述する記録媒体の表面pHとの差は、好ましくは0.5以上、更に好ましくは1.0以上があげられる。

#### 【0038】

液体組成物中のカルボン酸塩を有する高分子の含有量としては、例えば塩基性物質などの添加前の比で液体組成物全量に対して、好ましくは1.0～15.0質量%である。液体組成物中の高分子の含有量が15.0質量%を超えると、液体組成物の粘度が高くなる傾向があり、固着が問題となることがある。また、1.0質量%に満たないと、十分なガスバリア性を有する被覆層が得られないことがある。特に好ましくは1.0～6.0質量%の範囲があげられる。

#### 【0039】

本発明における液体組成物に使用する溶媒としては水性媒体が用いられる。この水性媒体としては、水単独、または水と水溶性有機溶剤との混合溶媒を用いることができ、特に好適なものは水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であって、水溶性有機溶剤としてインクの乾燥防止効果を有する多価アルコールを含有するものである。また、水としては、種々のイオンを含有する一般の水でなく、脱イオン水を使用するのが好ましい。

#### 【0040】

水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチ

ルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1～4アルキルアルコール類;ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類;アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトアルコール類;テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類;ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類;エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類;グリセリン;エチレングリコールメチル(またはエチル)エーテル、ジエチレングリコールメチル(またはエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノメチル(またはエチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類;N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられ、これらの少なくとも1種を用いることができる。

#### 【0041】

これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル(またはエチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましいものである。

#### 【0042】

液体組成物中の前記水溶性有機溶剤の含有量は、例えば塩基性物質などの添加前の比で液体組成物の全質量に対して質量%で0～90質量%の範囲でより好ましくは5～70質量%の範囲で適宜選択すればよい。また、水の含有量は、例えば塩基性物質などの添加前の比で液体組成物の全質量に対して質量%で9～99質量%の範囲でより好ましくは50～95質量%の範囲で適宜選択すればよい。

#### 【0043】

また、液体組成物には界面活性剤を含有してもよい。特に、液体組成物にエチレンオキサイドをもった界面活性剤を含有することが好ましい。

#### 【0044】

液体組成物にエチレンオキサイドを持った界面活性剤を含有することにより、ガスバリア性の低下を防ぎサーマル方式のインクジェット装置から液体組成物を

吐出した場合の吐出性を改善することができる。

【0045】

ガスバリア性の低下を防ぐことができる理由としては、エチレンオキサイドをもった界面活性剤がカルボン酸塩を有する高分子に吸着し、これの水溶解性を高めると考えられる。そのことで、エチレンオキサイドをもった界面活性剤を添加した液体組成物は、急激な不溶化を適度に制御し、レベリング性が増し粒界が生じにくくなりガスバリア性の高い被覆層が得られるものと考えている。吐出性を改善できる理由としては、酸価の低い（メタ）アクリル系共重合体は、特にサーマル方式のインクジェット装置によって吐出させた場合、その低い水溶解性によって発泡の際の熱によってプリントヘッドのヒーター上で、不溶化等が起こり、その不溶化物が正常な発泡を妨げると考えられるが、エチレンオキサイドをもった界面活性剤の添加によって、その水溶解性を高め、不溶化させにくくし、また、不溶化が起こったとしても吐出後のインクのリフィルによって再溶解を起こし、正常に発泡をするようになると考えている。

【0046】

本発明で好適に使用されるエチレンオキサイドをもった界面活性剤としては、エチレンオキサイド鎖を少なくとも5以上有するものであればいずれのものでもよい。例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミンあるいはエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのブロック重合体等を具体例として挙げることができる。これらの少なくとも1種を用いることができる。しかし、本発明は、これらによって限定されない。また、エチレンオキシド鎖の長さが5以上である界面活性剤であればよいが、好ましくは、エチレンオキシド鎖の長さが5～50程度のものが本発明を実施するにあたり好適な範囲である。更に好ましくは10～50が好適な範囲である。たとえば、使用する界面活性剤のエチレンオキシド鎖が5以下の場合、水に溶解しないなどの問題があり、更には、使用する界面活性剤のエチレンオキシド鎖が50より長い場合は、休止後の再吐出性

が劣る場合がある。

【0047】

また、使用するエチレンオキサイドをもった界面活性剤の量は、0.01質量%～20質量%、好ましくは0.1質量%～5質量%である。この範囲より少ない場合は、効果がえられにくく、この範囲より多い場合は、休止後の再吐出性が劣る場合がある。

【0048】

液体組成物は被覆層を形成した際に、記録物の耐光性を向上させるために、被覆層のUV吸収光スペクトルの最大吸収波長 $\lambda_{\max}$ が400nm以下に存在し、かつ下記の式で表される最大吸収波長 $\lambda_{\max}$ における吸光係数 $e$ が0.1から6.0であることがより好ましい。

【0049】

【数1】

$$A = e \cdot C$$

【0050】

式中、 $A$ は、被覆層の最大吸収波長 $\lambda_{\max}$ における吸光度を $A$ 、 $C$ は、被覆層の膜厚 $C$  ( $\mu\text{m}$ ) である。

【0051】

被覆層の吸光係数 $e$ が0.1から6.0であれば、被覆層が無色透明を保ちつつ記録物の耐光性を向上させられことができる。

【0052】

被覆層の吸光度を上記範囲にするためには、使用する高分子共重合体に上述したように紫外線吸収能力を有する単量体を含ませることが効果的であるが、必要に応じて液体組成物に紫外線吸収剤を含ませること等により調整することができる。また、本発明に用いる液体組成物は前記の成分の外に必要なに応じて、粘度調整剤、表面張力調整剤、pH調整剤、防カビ剤、防錆剤、酸化防止剤等を添加しても良い。

【0053】

また、本発明の液体組成物には、例えば、装飾（薄いブルー等によるロゴ入れ等）等を目的として色材を含むこともできるが、この場合、色材が被覆層中に存在するため、インク受容層中に存在する色材と比べて、（ロゴ等の）耐ガス性は若干劣る傾向になる。したがって、液体組成物中の色材濃度は好ましくは0.5質量%以下、更に好ましくは0.2質量%以下である。

#### 【0054】

##### （記録媒体）

次に、本発明で使用される記録媒体について説明する。本発明では、前述したように記録媒体の画像が形成された面で、被覆層形成用の液体組成物中の高分子を不溶化させる。したがって、記録媒体中の表面pH（例えば酸の濃度）は、液体組成物中の高分子を不溶化させうる値にコントロールしなくてはならない。具体的な記録媒体の表面pHは、液体組成物に用いる高分子によって適宜選択させればよいが、好ましい範囲としては表面pHが4.0～7.0が、更に好ましい範囲としては5.4～7.0の範囲があげられる。表面pHがこの範囲を超えると、記録媒体上で液体組成物の高分子が不溶化が起こりにくくなり、そのために高分子のカルボン酸塩含有量を小さくしなくてはならないため十分な吐出安定性が得られないことがある。また、表面pHがこの範囲に満たない場合には、記録画像の色材の色味の変化やブロンズ化、更には、記録液（染料インク）に対する吸収性が悪くなることがある。

#### 【0055】

被記録媒体の表面pHの調整方法としては、公知の方法であらかじめ作製した所定の表面pHを有する記録媒体に所望の表面pHとなるように硝酸、塩酸、硫酸などの酸水溶液や、アンモニアなどのアルカリ水溶液を塗工する方法や、インク受容層を形成する場合には、インク受容層の形成のための塗工液のpHをあらかじめ所望のpHに調整して、基材上に塗工液を塗布乾燥してインク受容層を形成する方法等があげられる。なお、表面pHはJAPAN TAPPI No.49-2（塗布法）における紙面pHの測定方法に準じて測定を行った。

#### 【0056】

本発明で使用される記録媒体の構成としては、基材上に顔料を主体とする多孔

質インク受容層が設けられたものが好適に使用される。

【0057】

基材としては、適度のサイジングを施した紙、無サイズ紙、レジンコート紙などの紙類、樹脂フィルムのようなシート状物質及び布帛が使用でき、特に制限はない。特に適度のサイジングを施した紙、無サイズ紙を基材として用いた場合には記録媒体の表面pHと同じ表面pHが安定性の観点から好ましく、更には裏面側からのガスの回り込みを考慮して、ラミネートなどによりガス封止処理したものも好適に用いられる。

【0058】

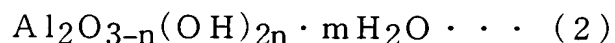
本発明における記録媒体のインク受容層は、その細孔容積が0.35～1.0 ml/gの範囲になるように形成されるのが好ましく、より好ましくは0.4～0.9 ml/gである。インク受容層の細孔容積が前記範囲より大きい場合はインク受容層にクラック、粉落ちが発生する場合があります、前記範囲よりも小さい場合にはインクの吸収が悪くなり、特に多色印字を行った場合にインク受容層からインクが溢れて画像に滲みが発生し易い場合がある。

【0059】

また、インク受容層のBET比表面積については、50～300 m<sup>2</sup>/gの範囲が好ましく、より好ましくは100～300 m<sup>2</sup>/gである。この範囲より小さい場合、インク受容層の光沢性がなくなり、またヘイズが増加するため画像に白モヤがかかったようになる場合がある。また、前記範囲より大きい場合、インク受容層にクラックが生じ易くなる場合がある。なお、BET比表面積及び細孔容積は、24時間、120℃で脱気処理した後、窒素吸着脱離方法により求めることができる。

【0060】

上記の物性を示すインク受容層を形成するための材料としては、特に限定されないが、発色性、吸収性の観点から、下記一般式(2)で表されるアルミナ水和物が好ましい例としてあげられる。



式中、nは0、1、2または3の整数の内のいずれかを表し、mは0～10、好ま



しくは0~5の値を表す。なお、nとmは同時に0とはならない。mH<sub>2</sub>Oは多くの場合結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものであるため、mは整数でない値をとることができる。また、この種のアルミナ水和物をか焼するとmは0の値に達することがありうる。

#### 【0061】

アルミナ水和物は、製造過程において細孔物性の調整がなされるが、前記インク受容層のBET比表面積、細孔容積を満たすためには、細孔容積が0.3~1.0ml/gであるアルミナ水和物を用いることが好ましく、より好ましくは0.35~0.9ml/gである。この範囲の細孔容積を有するアルミナ水和物はインク受容層の細孔容積を前記規定範囲内にする上でより好適である。また、BET比表面積については、50~350m<sup>2</sup>/gであるアルミナ水和物を用いることが好ましく、より好ましくは100~250m<sup>2</sup>/gである。この範囲のBET比表面積のアルミナ水和物は、インク受容層の比表面積を前記規定範囲にする上でより好適である。

#### 【0062】

分散液の塗布量は乾燥固形分換算で0.5~60g/m<sup>2</sup>、より好ましくは5~45g/m<sup>2</sup>とすることができ、インク受容層の層厚としては、良好なインク吸収性、解像性を得るには、例えば15μm~60μm、好ましくは20μm~55μm、特に好ましくは、25μm~50μmとすることができる。

(記録液)

次に本発明における色材を含む記録液について説明する。本発明において、色材の成分それ自体は公知のものでよく、例えば、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食品用色素等に代表される水溶性染料がある。このような水溶性染料は、記録液中において一般には約0.1~20質量%を占める割合で使用されている。

#### 【0063】

本発明に用いる記録液に使用する溶媒は、水または水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であり、前述した被覆層形成用の液体組成物にあげたものが好適なものとして使用される。記録液中の水溶性有機溶剤の含有量は、一般にはインクの全質量に対して質量%で0~95質量%、好ましくは10~80質量%、より好ましくは15

～50質量%の範囲である。

#### 【0064】

また、本発明に用いる記録液は前記の成分の外に必要なに応じて、界面活性剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、pH調整剤、防カビ剤、防錆剤等を包含し得る。

#### ＜インクジェット記録装置＞

インクジェットによる画像形成部と液体組成物の両方を有する装置について説明する。本発明のインクジェット記録装置の一態様は、色材を含むインクを収容したインク収容部と、該インクを吐出させるインクジェットヘッドを備えた第1の記録ユニットと、液体組成物を収容した液体組成物収容部と、該液体組成物を吐出させるインクジェットヘッドを備えた第2の記録ユニットとを備えていることを特徴とする。又、別の形態のインクジェット記録装置としては、色材を含むインクを収容したインク収容部と、液体組成物を収容した液体組成物収容部と、上記インク収容部に収容されているインクと上記液体組成物収容部に収容されている液体組成物とを各々独立に吐出させるためのインクジェットヘッドとを備えていることを特徴とする。以下、これらについて説明する。

#### 【0065】

図1に、インクジェット記録装置の一例を示した。図1において、61はワイピング部材としてのブレードで、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カレンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッド65による記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。62は、記録ヘッド65の吐出口面のキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッド65の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。前記ブレード61、キャップ62及びインク吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及びインク吸収体63によってインク吐出口面に水分、塵等の除去が行われる。65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う

記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載してその移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモーター68によって駆動されるベルト69と接続（図示せず）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。51は被記録材を挿入するための給紙部、52はモーター（図示せず）により駆動される送りローラーである。これらの構成によって記録ヘッド65の吐出口面と対向する位置へ被記録材が給送され、記録が進行するにつれて、排紙ローラー53を配した排出部へ排出される。

#### 【0066】

上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、吐出回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出口面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は前記したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。前記の記録ヘッド65のホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりではなく、記録ヘッド65が記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

#### 【0067】

本発明にかかるカートリッジの一例として、本発明にかかるインクセットを構成するインクと液体組成物とが各々個別に収容した2つの収容部を有し、該インク及び該液体組成物を吐出させるためのヘッドに対して着脱可能に構成され、且つ、インク及び液体組成物が該記録ヘッドに供給可能に構成されているカートリッジを挙げることができる。図3は、そのようなカートリッジ1001の一例を示すものであるが、図中の1003は、インクが収容されているインク収容部、

1005は、液体組成物が収容されている液体組成物収容部である。該カートリッジは、図4に示すように、インク及び液体組成物の各々を吐出せしめる記録ヘッド1101に着脱可能に構成されてなると共に、カートリッジ1001を記録ヘッド1101に装着した状態では、液体組成物及びインクが、記録ヘッド1101に供給されるように構成されているものである。

#### 【0068】

本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、前記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、それらが一体となったものも好適に用いられる。

尚、本発明に使用する記録装置において、上記ではインク及び液体組成物に熱エネルギーを作用させてインク液滴を吐出するインクジェット記録装置、圧電素子を使用するピエゾ方式のインクジェット記録装置が利用できる。

#### 【0069】

さて、本発明の被記録媒体への着色部の形成方法を実施する場合には、例えば、記録ヘッドを5つキャリッジ上に並べた記録装置を使用する。図2は、その一例である。81、82、83、84は、それぞれ、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色の記録インクを吐出するための記録ヘッドである。又、85は、本発明の液体組成物を吐出させるためのヘッドである。該ヘッドは前記した記録装置に配置され、記録信号に応じて、各色の記録インクを吐出する。又、本発明の液体組成物は、各色の記録インクを吐出後、少なくとも画像上の少なくとも一部に予め付与する。図2では記録ヘッドを5つ使用した例を示したが、これに限定されるものではなく、図5に示したように、1つの記録ヘッドで液流路をイエロー801Y、マゼンタ801M、シアン801C、ブラック801Bk及び液体組成物801S毎に分けて行うのも好ましい。

#### 【0070】

##### <ローラ塗布装置>

図6にローラ塗布装置のローラ塗布部の模式図例を示す。

タンク42に液体組成物を充填し、多孔質体で構成した塗布部材40により中間塗布ローラ38に液体組成物を塗布し、この中間塗布ローラ36により画像が記

録されたシート表面に液体組成物を塗布するようにしてある。41は、液体組成物塗布ローラへの液体組成物のコーティングを均一にする為のブレードである。液体組成物39の補充は、液体組成物カートリッジ43により行なわれるようにしてある。塗布ローラ36は、ゴムローラ、またはフッ素系樹脂コーティングローラ、またはフェルト状ローラ、またはブラシ状ローラ、または多孔質状ローラで構成することが可能である。

## 【0071】

### 【実施例】

次に、本発明における実施例を挙げて説明する。尚、以下の記載で部及び%とあるものは、特に断りのない限り質量基準である。

#### 実施例 1～8

(液体組成物の製造 1)

{液体組成物 A}

ラジカル開始剤を用いた溶液重合法により合成したスチレン-アクリル共重合体 A (St (スチレン) / AA (アクリル酸) = 70 / 30 (w t %)、分子量：1 万、酸価 201) を用いて、下記組成の液体組成物 A を作成した。なお、塩基性物質としては水酸化カリウムを用い、各液体組成物の pH が 8.0 となるように添加量は調整した。

- ・ スチレン-アクリル共重合体 A：3 部
- ・ グリセリン：7 部
- ・ ジエチレングリコール：5 部
- ・ 水：85 部

{液体組成物 B}

スチレン-アクリル共重合体を表 1 に示すようにかえた以外は液体組成物 A と同様に液体組成物 B、を調整した。

(記録媒体の製造)

{記録媒体 A}

アルミナ水和物として Disperal HP13 (商品名： CONDE A 社製) を純水に混合して固形分が 5 質量% の分散液とした。次に、これに塩酸を加え pH 4 に調

整してしばらく攪拌した。その後、この分散液を攪拌をしながら95℃まで昇温し、その温度で2時間保持を行なった。次に、苛性ソーダによりpHを9.5に調整し、その後、8時間攪拌保持を行なった。8時間後、分散液の温度を室温に戻し、pHを7.2に調整した。その後、脱塩処理を行い、続いて酢酸を添加して解膠処理してコロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを乾燥して得たアルミナ水和物をX線回折により測定したところ、擬ベーマイト構造を有するものであった。また、この時のBET表面積は、 $150.2\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は $0.68\text{ (ml/g)}$ であった。なお、比表面積、細孔容積は下記の方法でもとめた。

1) 細孔容積 (PV) : 120℃で24時間脱気処理した後、窒素吸着脱離法によりカントクローム社製、「オートソープI」(商品名)を用いて測定した。

2) BET比表面積 (SA) : Brunauerらの方法を用いて計算し、求めた。

#### 【0072】

ポリビニルアルコール PVA117 (商品名: クラレ社製) を純水に溶解して9質量%の溶液を得た。アルミナ水和物Bのコロイダルゾルを濃縮して17質量%の溶液を得た。上記アルミナ水和物Bのコロイダルゾルとポリビニルアルコール溶液を、アルミナ水和物固形分とポリビニルアルコール固形分が質量比で10:1になるように混合攪拌して、分散液を得た。

#### 【0073】

バライタ層を有する基材 (表面pH: 6.4) のバライタ層上にあらかじめ5質量%のほう酸ナトリウム水溶液をエアナイフコーターで $10\text{ g/m}^2$ 塗布した後、更に上記の分散液をダイコートにより乾燥厚 $30\text{ g/m}^2$ で塗工した。この時の基材は、秤量 $150\text{ g/m}^2$ 、ステキヒトサイズ度200秒の繊維状基体上に、硫酸バリウム100質量部に対しゼラチン10質量部からなるバライタ組成物を乾燥質量 $30\text{ g/m}^2$ となるように塗工し、カレンダー処理を行ったものである。

#### 【0074】

バライタ層を有する基材上に設けたインク受容層表面にリウエットキャストコーターを用いて、熱湯 (80℃) を用いたリウエットキャスト処理を行い、光沢感のある記録媒体を得た。更に押し出しラミネート機により $20\text{ g/m}^2$ となるようにポリエチレンを張り合わせた。記録媒体の表面pHは7.2であった。

{記録媒体 A～D}

上記のように作成した記録媒体上にワイヤーバーにより、硝酸水溶液を塗工、乾燥して表 1 に示す表面 pH に調整した記録媒体 A～D を得た。

【0075】

(実施例 1～5)

液体組成物と記録媒体を表 1 に示した組み合わせで下記評価を行った。記録物断面の走査型電子顕微鏡観察で、表 1 に示す厚みの薄膜の形成が認められた。結果を表 1 に示す。

【0076】

(実施例 6～8)

実施例 1 で使用した液体組成物中 A のスチレンアクリル共重合体の含有量を 8 部 (液体組成物 D、実施例 6)、0.5 部 (液体組成物 E、実施例 7) 及び 0.2 部 (液体組成物 F、実施例 8) にそれぞれ変えたところ、薄膜層の厚みはそれぞれ 920 nm、50 nm、20 nm であった。

(評価方法)

(印字)

記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置 (キヤノン製 BJ F 660) を用いて下記組成のカラーインクの単色印字 (90% と 100%) と 2 次色印字 (200%) を行った。

【0077】

インク組成

- ・インク染料 (Y、M、C または Bk) : 5 部
- ・エチレングリコール : 10 部
- ・ポリエチレングリコール : 10 部
- ・水 : 75 部

インク染料

Y : C. I. アシッドイエロー 23

M : C. I. アシッドレッド 52

C : C. I. ダイレクトブルー 199

Bk : C. I. フードブラック 2

(被覆層形成：インクジェット方法)

上記色材を含む記録液の印字後、各色インクのベタ印字を行った部位を完全に覆うように同じ方法で液体組成物のベタ印字 (200%) を行った。

#### 【0078】

(被覆層形成：塗布方式)

上記色材を含む記録液の印字後、各色インクのベタ印字を行った部位を完全に覆うようにロールコーターで液体組成物を  $20 \text{ g/m}^2$  付与した。

(耐ガス性)

上記で作成したブラック単色ベタ部 (100%) を、オゾン曝露試験機 (スガ試験機社製) に入れて、 $23^\circ\text{C}$ 、60% RH の条件下で、濃度 3 ppm のオゾン中に 6 時間曝露し、耐ガス性をオゾン曝露試験後の画像濃度変化率 (%) で評価した。

#### 【0079】

#### 【数 2】

耐ガス性 (%) = (オゾン曝露試験後画像濃度 / オゾン曝露試験前の画像濃度)  $\times 100$  (%)

#### 【0080】

(色味)

上記で作成したシアン単色ベタ部 (90% と 100%) の色味を下記基準で目視評価した。

○ : 100% シアンベタ部で色味の変化がない。

△ : 90% シアンベタ部で色味の変化がない。

× : 90% シアンベタ部で若干赤みがかかっている。

#### 【0081】



【表 1】

表 1

|             | 実施例 1   | 実施例 2   | 実施例 3   | 実施例 4   |
|-------------|---------|---------|---------|---------|
| 液体組成物       | 液体組成物 A | 液体組成物 A | 液体組成物 A | 液体組成物 B |
| St/AA       | 70/30   | 70/30   | 70/30   | 55/45   |
| 分子量         | 1 万     | 1 万     | 1 万     | 1 万 2 千 |
| 記録媒体        | 記録媒体 B  | 記録媒体 A  | 記録媒体 C  | 記録媒体 D  |
| 表面 pH       | 6.0     | 7.0     | 5.4     | 5.0     |
| 被服層形成方法     | インクジェット | インクジェット | インクジェット | インクジェット |
| 被覆層の厚み (nm) | 330     | 290     | 410     | 500     |
| 耐ガス性 (%)    | 98      | 98      | 98      | 9 8     |
| 色味          | ○       | ○       | ○       | △       |

|             | 実施例 5   | 実施例 6   | 実施例 7   | 実施例 8   |
|-------------|---------|---------|---------|---------|
| 液体組成物       | 液体組成物 A | 液体組成物 D | 液体組成物 E | 液体組成物 F |
| St/AA       | 70/30   | 70/30   | 70/30   | 70/30   |
| 分子量         | 1 万     | 1 万     | 1 万     | 1 万     |
| 記録媒体        | 記録媒体 B  | 記録媒体 B  | 記録媒体 B  | 記録媒体 B  |
| 表面 pH       | 6.0     | 6.0     | 6.0     | 6.0     |
| 被覆層形成方法     | RC      | IJ      | I J     | IJ      |
| 被覆層の厚み (nm) | 320     | 920     | 50      | 20      |
| 耐ガス性 (%)    | 98      | 99      | 90      | 70      |
| 色味          | ○       | ○       | ○       | ○       |

IJ:インクジェット法

RC:ロールコート法

## 【0082】

## 実施例 9 ～ 13

(液体組成物の製造)

{液体組成物 1A}

ラジカル開始剤を用いた溶液重合法により合成したスチレン-アクリル酸共重合体 1A (St/AA=80/20 (w t %))、分子量：1 万、実測酸価：132) を用いて、下記組成の液体組成物 1A を作成した。なお、塩基性物質としては水酸化カリウムを用い、各液体組成物の pH が 8.0 となるように添加量は調整した。

- ・スチレン-アクリル酸共重合体 1A：3 部
- ・グリセリン：7 部
- ・ジエチレングリコール：5 部
- ・水：84 部
- ・BC-30TX (日本サーファクタント工業製 ポリオキシエチレンセチルエ

ーテル

E0数 30) : 1部

{液体組成物1D}

使用する共重合体をスチレン-アクリル酸共重合体1Aの替わりに、ラジカル開始剤を用いた溶液重合法により合成したアクリル酸ベンジル-アクリル酸共重合体1D (BzA/AA=90/10 (w t %))、分子量：11000、実測酸価：70) を用いて、液体組成物1Aと同様の方法で液体組成物Dを作成した。

{液体組成物1E}

使用する共重合体をスチレン-アクリル酸共重合体1Aの替わりに、ラジカル開始剤を用いた溶液重合法により合成したメタクリル酸n-ブチル-アクリル酸共重合体1E (n-BMA/AA=80/20 (w t %))、分子量：10500、実測酸価：130) を用いて、液体組成物Aと同様の方法で液体組成物1Eを作成した。

{液体組成物1F}

メタアクリル酸-n-ブチル-アクリル酸共重合体1Eを用いて、下記組成の液体組成物1Fを作成した。なお、塩基性物質としては水酸化カリウムを用い、各液体組成物のpHが8.0となるように添加量は調整した。

- ・メタアクリル酸-n-ブチル-アクリル酸共重合体1E：3部
- ・グリセリン：7部
- ・ジエチレングリコール：5部
- ・水：84.95部
- ・BC-30TX (日本サーファクタント工業製 ポリオキシエチレンセチルエーテルE0数 30) : 0.05部

{液体組成物1G}

メタアクリル酸-n-ブチル-アクリル酸共重合体1Eを用いて、下記組成の液体組成物1Gを作成した。なお、塩基性物質としては水酸化カリウムを用い、各液体組成物のpHが8.0となるように添加量は調整した。

- ・アクリル酸-n-ブチル-アクリル酸共重合体1E：3部
- ・グリセリン：7部
- ・ジエチレングリコール：5部

- ・ 水：84部

- ・ B C - 5（日本サーファクタント工業製 ポリオキシエチレンセチルエーテル E0数 5）：1部

（記録媒体）

実施例 1 で使用した記録媒体 B を用いた

（評価方法）

（印字）

記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置（キヤノン製 B J F 660）を用いて下記組成のカラーインクの単色印字（100%）を行った後、各色インクのベタ印字を行った部位を完全に覆うように液体組成物のベタ印字（200%）を行った。

### 【0083】

インク組成

- ・ インク染料（Y、M、C または B k）：4部

- ・ エチレングリコール：5部

- ・ グリセリン：10部

- ・ エチレン尿素：5部

- ・ 水：76部

インク染料

Y：C. I. ダイレクトイエロー86

M：C. I. アシッドレッド52

C：C. I. ダイレクトブルー199

B k：C. I. フードブラック 2

（耐ガス性）

上記で作成したブラック単色ベタ部（100%）を、オゾン曝露試験機（スガ試験機社製）に入れて、23℃、60% R H の条件下で、濃度 3ppm のオゾン中に 6 時間曝露し、耐ガス性をオゾン曝露試験後の画像濃度変化率（%）で評価した。

### 【0084】

## 【数 3】

耐ガス性(%)=(オゾン暴露試験後画像濃度/オゾン暴露試験前の画像濃度)×100(%)

## 【0085】

(吐出性)

キヤノン製インクジェット記録用ヘッド評価装置CANVAS及びキヤノン製プリンターBJF-660用プリントヘッドを用いて、プリンターで印字するヘッド駆動条件と同じ条件で各種インクの吐出速度のばらつきを判定した。

◎:1m/s以下。

○:1~2m/s。

△:2~4m/s。

×:4m/s以上。

## 【0086】

液体組成物と記録媒体を表2に示した組み合わせで上記評価を行った。

## 【0087】

## 【表 2】

表 2

|          | 実施例 9       | 実施例 10      | 実施例 11      | 実施例 12      | 実施例 13      |
|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 液体組成物    | 液体組成物<br>1A | 液体組成物<br>1D | 液体組成物<br>1E | 液体組成物<br>1F | 液体組成物<br>1G |
| 記録媒体     | 記録媒体 B      | 記録媒体 B      | 記録媒体 B      | 記録媒体 B      | 記録媒体 B      |
| 耐ガス性 (%) | 98          | 99          | 85          | 80          | 80          |
| 吐出性      | ◎           | ◎           | ◎           | ○           | ○           |

## 【0088】

実施例 14 ~ 19

(液体組成物の製造)

{液体組成物 2A}

ラジカル開始剤を用いた溶液重合法により合成したアクリル酸n-ブチル/アクリル酸共重合体 (nBA/AA=85/15 (wt %))、分子量: 1 万) およびスチレン/アクリル酸共重合体 (St/AA=70/30 (wt %))、分子量: 1 万) を用いて、下

記組成の液体組成物 2 A を作成した。なお、塩基性物質としては水酸化カリウムを用い、各液体組成物の pH が 8.0 となるように添加量は調整した。

- ・ アクリル酸 n-ブチル / アクリル酸共重合体 : 1.5 部
- ・ スチレン / アクリル酸共重合体 : 1.5 部
- ・ グリセリン : 7 部
- ・ ジエチレングリコール : 5 部
- ・ 水 : 85 部

{液体組成物 2 D、2 E}

アクリル酸 n-ブチル / アクリル酸共重合体を表 3 に示したようにかえた以外は液体組成物 2 A と同様にして液体組成物 2 D および液体組成物 2 E を調製した。

(記録媒体)

実施例 1 から 3 で使用した記録媒体 A から C を用いた。

(実施例 14 ~ 16)

液体組成物と記録媒体を表 4 に示した組み合わせで下記評価を行った。記録物断面の走査型電子顕微鏡観察で、表 4 に示す厚みの表面上の被覆層及び表層での含浸層の形成が認められた。結果を表 4 に示す。

(実施例 17 及び 18)

実施例 14 で使用した液体組成物中 2 A のアクリル酸 n-ブチル / アクリル酸共重合体の含有量を 8 部 (液体組成物 2 D、実施例 5) と 0.5 部 (液体組成物 2 E、実施例 6) にそれぞれかえて、表 4 に示した記録媒体との組み合わせで下記評価を行った。評価結果を表 4 に示す。

(液体組成物 2F)

実施例 14 で使用した液体組成物 2 A 中のアクリル酸 n-ブチル / アクリル酸共重合体をアクリル酸 2-エチルヘキシル / アクリル酸共重合体 (2EHA / AA = 85 / 15 (wt %)、分子量 : 1 万) に変えた以外は、液体組成物 2 A と同様にして液体組成物 2F を調製した。

(実施例 19)

液体組成物と記録媒体を表 4 に示した組み合わせで下記評価を行った。結果を表 4 に示す。

## (実施例 20)

記録媒体 B に画像を印字後、液体組成物 2A をワイヤーバーにより塗布した。  
このとき、記録媒体には、表面に  $0.9\mu\text{m}$  の被覆層、表層内部に  $1.1\mu\text{m}$  の含浸層の形成が認められた。この画像記録物を後述の評価方法により評価した結果、耐ガス性は 98%、また、耐擦過性、色味、にじみ、画像表面のベタツキはいずれも○であった。

## (評価方法)

## (印字)

記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置（キヤノン製 B J F 6 6 0）を用いて下記組成のカラーインクの単色印字（90%と100%）と2次色印字（200%）を行った後、各色インクのベタ印字を行った部位を完全に覆うように同じ方法で液体組成物のベタ印字（200%）を行った。

## 【0089】

## インク組成

- ・インク染料（Y、M、CまたはBk）：5部
- ・エチレングリコール：10部
- ・ポリエチレングリコール：10部
- ・水：75部

## インク染料

Y：C. I. アシッドイエロー23

M：C. I. アシッドレッド52

C：C. I. ダイレクトブルー199

Bk：C. I. フードブラック2

## (耐ガス性)

上記で作成したブラック単色ベタ部(100%)を、オゾン曝露試験機（スガ試験機社製）に入れて、23℃、60%RHの条件下で、濃度3ppmのオゾン中に6時間曝露し、耐ガス性をオゾン曝露試験後の画像濃度変化率(%)で評価した。

## 【0090】

## 【数 4】

耐ガス性(%)=(オゾン暴露試験後画像濃度/オゾン暴露試験前の画像濃度)×100(%)

## 【0091】

(耐擦過性)

上記で作成したブラック単色ベタ部(100%)上を40g/cm<sup>2</sup>加重でシルボン紙にて5回擦った後、上記耐ガス性の試験を行い、下記基準で目視評価した。

○: 擦過部に擦り傷状の変色なし。

△: わずかに擦過部に擦り傷状の変色が認められるが、30センチ観察するとわからなくなる。

×: 30センチ離しても擦過部に擦り傷状の変色有り。

(色味)

上記で作成したシアン単色ベタ部(90%と100%)の色味を下記基準で目視評価した。

○: 100%シアンベタ部で色味の変化がない。

△: 90%シアンベタ部で色味の変化がない。

×: 90%シアンベタ部で若干赤みがかかっている。

## 【0092】

【表 3】

表 3

|          | 高分子 1             |     |            | 高分子 2           |     |            |
|----------|-------------------|-----|------------|-----------------|-----|------------|
|          | 組成                | 分子量 | 添加量<br>(部) | 組成              | 分子量 | 添加量<br>(部) |
| 液体組成物 2A | nBA/AA<br>=85/15  | 1 万 | 1. 5       | St/AA<br>=70/30 | 1 万 | 1. 5       |
| 液体組成物 2D | nBA/AA<br>=85/15  | 1 万 | 8          | St/AA<br>=70/30 | 1 万 | 1. 5       |
| 液体組成物 2E | nBA/AA<br>=85/15  | 1 万 | 0. 5       | St/AA<br>=70/30 | 1 万 | 1. 5       |
| 液体組成物 2F | 2EHA/AA<br>=85/15 | 9 千 | 1. 5       | St/AA<br>=70/30 | 1 万 | 1. 5       |

nBA: n-ブチルアクリレート

2EHA: 2-エチルヒドロキシアクリレート

St: スチレン

AA: アクリル酸

## 【0093】

【表 4】

表 4

|   | 実施例<br>14 | 実施例<br>15 | 実施例<br>16 | 実施例<br>17 | 実施例<br>18 | 実施例<br>19 |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 液体組成物                                     | 2A        | 2A        | 2A        | 2D        | 2E        | 2F        |
| 記録媒体                                      | B         | A         | C         | B         | B         | B         |
| 表面 pH                                     | 6         | 7         | 5.4       | 6         | 6         | 6         |
| 記録媒体表面の被覆層の厚み ( $\mu\text{m}$ )           | 0.3       | 0.12      | 0.4       | 0.3       | 0.3       | 0.3       |
| 記録媒体表面の表面層内に形成された含浸層の厚み ( $\mu\text{m}$ ) | 1         | 1.3       | 0.8       | 1.4       | 0.2       | 0.4       |
| 耐ガス性                                      | 98        | 98        | 98        | 99        | 95        | 94        |
| 耐擦過性                                      | ○         | ○         | ○         | ○         | △         | ○         |
| 色味  | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         |

## 【0094】

実施例 21～26 及び比較例 1～3

<被記録媒体>

実施例1で使用した記録媒体Bを用いた。

<インク液体組成物に係る水溶性高分子共重合体の製造例>

製造例 3-1

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に重合溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテル（以下 PGM と略記する）を 150 g 入れ窒素ガスを吹き込み攪拌しながら還流温度まで加熱した。別途、ベンジルメタアクリレート 70.0 g、メタアクリル酸 30.0 g を仕込んだ滴下漏斗を用意した。また PGM 100 g と重合開始剤ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート 2.0 g を入れ滴下漏斗を別途用意し、これらの二つの滴下漏斗からそれぞれを 2 時間かけて前記の反応器中に滴下した。滴下終了後は 70 から 80℃ で 2 時間保温した。その後、窒素ガスを停止し水蒸気蒸留により溶剤である PGM を系外へ除去し、48% 苛性ソーダ 29.1 g とイオン交換水 200 g を添加して中和を行った。得られた高分子水溶液は無色透明溶液であった。また実測酸価は 172 で質量平均分子量が 9700 であった。

製造例 3-2

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に重合溶剤である PGM を 150 g 入れ窒素ガスを吹き込み攪拌しながら還流温度まで加熱した。別途、シクロヘキシルアク



リレート80.0 g、アクリル酸20.0 gを仕込んだ滴下漏斗を用意した。またPGM 100 gと重合開始剤ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート2.0 gを入れ滴下漏斗を別途用意し、これらの二つの滴下漏斗からそれぞれを2時間かけて前記の反応器中に滴下した。滴下終了後は70から80℃で2時間保温した。その後、窒素ガスを停止し水蒸気蒸留により溶剤であるPGMを系外へ除去し、48%苛性ソーダ23.1 gとイオン交換水200 gを添加して中和を行った。得られた高分子水溶液は無色透明溶液であった。また実測酸価は126で重量平均分子量が7100であった。

### 製造例 3-3

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に重合溶剤であるPGMを150 g入れ窒素ガスを吹き込み攪拌しながら還流温度まで加熱した。別途、スチレン68.0 g、アクリル酸32.0 gを仕込んだ滴下漏斗を用意した。またPGM100 gと重合開始剤ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート2.0 gを入れ滴下漏斗を別途用意し、これらの二つの滴下漏斗からそれぞれを2時間かけて前記の反応器中に滴下した。滴下終了後は70から80℃で2時間保温した。その後、窒素ガスを停止し水蒸気蒸留により溶剤であるPGMを系外へ除去し、48%苛性ソーダ18.5 gとイオン交換水200 gを添加して中和を行った。得られた高分子水溶液は淡黄色透明溶液であった。また実測酸価は205で重量平均分子量が7900であった。

### 製造例 3-4

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に重合溶剤であるPGMを150 g入れ窒素ガスを吹き込み攪拌しながら還流温度まで加熱した。別途、ブチルメタクリレート84.0 g、アクリル酸16.0 gを仕込んだ滴下漏斗を用意した。またPGM100 gと重合開始剤ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート2.0 gを入れ滴下漏斗を別途用意し、これらの二つの滴下漏斗からそれぞれを2時間かけて前記の反応器中に滴下した。滴下終了後は70から80℃で2時間保温した。その後、窒素ガスを停止し水蒸気蒸留により溶剤であるPGMを系外へ除去し、48%苛性ソーダ37.0 gとイオン交換水200 gを添加して中和を行った。得られた高分子水溶液は淡黄色透明溶液であった。また実測酸価は115で重量平均分子量が9500であった。

### 製造例 3-5

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に重合溶剤である PGM を 150 g 入れ窒素ガスを吹き込み攪拌しながら還流温度まで加熱した。別途、スチレン 65 g、*n*-ブチルアクリレート 15 g、アクリル酸 20 g を仕込んだ滴下漏斗を用意した。また PGM 100 g と重合開始剤ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート 2.0 g を入れ滴下漏斗を別途用意し、これらの二つの滴下漏斗からそれぞれを 2 時間かけて前記の反応器中に滴下した。滴下終了後は 70 から 80℃ で 2 時間保温した。その後、窒素ガスを停止し水蒸気蒸留により溶剤である PGM を系外へ除去し、48% 苛性ソーダ 23.1 g とイオン交換水 200 g を添加して中和を行った。得られた高分子水溶液は淡黄色透明溶液であった。また実測酸価は 145 で重量平均分子量が 10500 であった。

### 製造例 3-6

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に重合溶剤である PGM を 150 g 入れ窒素ガスを吹き込み攪拌しながら還流温度まで加熱した。別途、*n*-ブチルアクリレート 85 g、アクリル酸 15 g を仕込んだ滴下漏斗を用意した。また PGM 100 g と重合開始剤ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート 2.0 g を入れ滴下漏斗を別途用意し、これらの二つの滴下漏斗からそれぞれを 2 時間かけて前記の反応器中に滴下した。滴下終了後は 70 から 80℃ で 2 時間保温した。その後、窒素ガスを停止し水蒸気蒸留により溶剤である PGM を系外へ除去し、48% 苛性ソーダ 17.3 g とイオン交換水 200 g を添加して中和を行った。得られた高分子溶液は淡黄色透明溶液であった。また実測酸価は 108 で重量平均分子量が 10200 であった。

### <インクジェット記録用インク液体組成物の調整>

#### 液体組成物 3-1

インクの調整は以下の通りに行なう。すなわち製造例 3-1 で得られた水溶性高分子共重合体をグリセリン、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、イオン交換水と以下に記載する質量比で混合し、30 分攪拌する。その後、0.2  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターで濾過し、液体組成物 3-1 を調整した。

グリセリン：7 質量%

ジエチレングリコール：5 質量%

トリメチロールプロパン：7 質量%

製造例 3-1 で得られた水溶性高分子共重合体

(ポリマー固形分濃度として) : 3 質量%

イオン交換水 : 78 質量%

以下の液体組成物 3 2 から 3 5 を液体組成物 3 1 に準じて調整した。

液体組成物 3 2

グリセリン : 7 質量%

ジエチレングリコール : 5 質量%

トリメチロールプロパン : 7 質量%

製造例 3-2 で得られた水溶性高分子共重合体

(ポリマー固形分濃度として) : 3 質量%

イオン交換水 : 78 質量%

液体組成物 3 3

グリセリン : 7 質量%

ジエチレングリコール : 5 質量%

トリメチロールプロパン : 7 質量%

製造例 3-3 で得られた水溶性高分子共重合体

(ポリマー固形分濃度として) : 3 質量%

イオン交換水 : 78 質量%

液体組成物 3 4

グリセリン : 7 質量%

ジエチレングリコール : 5 質量%

トリメチロールプロパン : 7 質量%

製造例 3-4 で得られた水溶性高分子共重合体

(ポリマー固形分濃度として) : 3 質量%

イオン交換水 : 78 質量%

液体組成物 3 5

グリセリン : 7 質量%

ジエチレングリコール : 5 質量%

トリメチロールプロパン : 7 質量%

製造例 3-5 で得られた水溶性高分子共重合体

(ポリマー固形分濃度として) : 3 質量%

イオン交換水 : 78 質量%

液体組成物 36

グリセリン : 7 質量%

ジエチレングリコール : 5 質量%

トリメチロールプロパン : 7 質量%

製造例 3-6 で得られた水溶性高分子共重合体

(ポリマー固形分濃度として) : 3 質量%

イオン交換水 : 78 質量%

重合度100のポバールを用いて液体組成物 37 を下記のような組成にてインク 31 と同様に作成した。

液体組成物 37

グリセリン : 7 質量%

ジエチレングリコール : 5 質量%

トリメチロールプロパン : 7 質量%

ポバール (重合度100)

(ポリマー固形分濃度として) : 3 質量%

イオン交換水 : 78 質量%

(実施例 21 ~ 26、比較例 1)

液体組成物 31 から 37 を下記方法により評価した。結果を表 5 に示した。

#### 【0095】

比較例 2

被記録媒体Bをそのまま使用して (液体組成物を塗布しないで) ブランクとした。

(評価方法)

(印字)

記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置 (キヤノ

ン製 B J F 660) を用いて下記組成のカラーインクの単色印字 (100%) と 2 次色印字 (200%) を行った後、各色インクのベタ印字を行った部位を完全に覆うように液体組成物のベタ印字 (200%) を行い、更に未印字部にも同じ方法で液体組成物のベタ印字 (200%) を行った。

**【 0 0 9 6 】**

## インク組成

- ・ インク染料 (Y、M、C または B k) : 4 部
- ・ エチレングリコール : 5 部
- ・ グリセリン : 10 部
- ・ エチレン尿素 : 5 部
- ・ 水 : 76 部

## インク染料

Y : C. I. ダイレクトイエロー 86

M : C. I. アシッドレッド 52

C : C. I. ダイレクトブルー 199

B k : C. I. フードブラック 2

## (耐ガス性)

上記で作成したブラック単色ベタ部 (100%) を、オゾン曝露試験機 (スガ試験機社製) に入れて、23℃、60% R H の条件下で、濃度 3ppm のオゾン中に 6 時間曝露し、耐ガス性をオゾン曝露試験後の画像濃度変化率 (%) で評価した。

**【 0 0 9 7 】****【数 5】**

耐ガス性 (%) = (オゾン曝露試験後画像濃度 / オゾン曝露試験前の画像濃度) × 1 0 0 (%)

**【 0 0 9 8 】**

【表 5】

表 5

| 例       | 液体組成物     | 耐ガス性 |
|---------|-----------|------|
| 実施例 2 1 | 液体組成物 3 1 | 9 9  |
| 実施例 2 2 | 液体組成物 3 2 | 9 9  |
| 実施例 2 3 | 液体組成物 3 3 | 9 8  |
| 実施例 2 4 | 液体組成物 3 4 | 7 2  |
| 実施例 2 5 | 液体組成物 3 5 | 9 5  |
| 実施例 2 6 | 液体組成物 3 6 | 7 0  |
| 比較例 1   | 液体組成物 3 7 | 3 1  |
| 比較例 2   | ブランク      | 1 9  |

## 【0099】

## 実施例 2 7、比較例 3

製造例 3 1 で得られた高分子共重合体が 1.0 部、3.0 部、6.0 部、含有するインク液体組成物をそれぞれ以下の方法で調整した。(実施例 2 7)

製造例 3-1 で得られた高分子共重合体が 1.0 部の場合は次の方法で調整した。

グリセリン：7 質量%

ジエチレングリコール：5 質量%

トリメチロールプロパン：7 質量%

製造例 3-1 で得られた水溶性高分子共重合体

(ポリマー固形分濃度として)：1 質量%

イオン交換水：80 質量%

製造例 3-1 で得られた高分子共重合体が 6.0 部の場合は次の方法で調整した。

グリセリン：7 質量%

ジエチレングリコール：5 質量%

トリメチロールプロパン：7 質量%

製造例 3-1 で得られた水溶性高分子共重合体

(ポリマー固形分濃度として)：6 質量%

イオン交換水：75 質量%

同様に、ポバール（重合度 100）（比較例 3）について実施例 2 7 と同様の方法で調整した。液体組成物と記録媒体を組み合わせ上記評価を行った。結果を表 6 に示す。

【0100】

【表6】

表6

|       | 高分子共重合体種           | 高分子共重合体濃度(部) | 耐ガス性 |
|-------|--------------------|--------------|------|
| 実施例27 | 製造例3-1で得られた高分子共重合体 | 1.0          | 98   |
|       |                    | 3.0          | 99   |
|       |                    | 6.0          | 99   |
| 比較例3  | ポパール<br>(重合度100)   | 1.0          | 28   |
|       |                    | 3.0          | 31   |
|       |                    | 6.0          | 32   |

【0101】

実施例28～31、比較例4

&lt;被記録媒体&gt;

実施例1で使用した記録媒体Bを用いた

&lt;インク液体組成物に係る水溶性高分子共重合体の製造例&gt;

製造例4-1

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に重合溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテル(以下PGMと略記する)を150g入れ窒素ガスを吹き込み攪拌しながら還流温度まで加熱した。別途、スチレン69.0g、メタアクリル酸30.0g、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール1.0gを仕込んだ滴下漏斗を用意した。またPGM100gと重合開始剤ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート2.0gを入れ滴下漏斗を別途用意し、これらの二つの滴下漏斗からそれぞれを2時間かけて前記の反応器中に滴下した。滴下終了後は70から80℃で2時間保温した。その後、窒素ガスを停止し水蒸気蒸留により溶剤であるPGMを系外へ除去し、48%苛性ソーダ29.1gとイオン交換水200gを添加して中和を行った。得られた高分子水溶液は無色透明溶液であった。

製造例4-2

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に重合溶剤であるPGMを150g入れ窒素ガ

スを吹き込み攪拌しながら還流温度まで加熱した。別途、スチレン65.0 g、メタ  
アクリル酸30.0 g、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メタクリロキシエチルフェ  
ニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール5.0 g を仕込んだ滴下漏斗を用意した。また  
P G M 100 g と重合開始剤ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート2.0 g を入  
れ滴下漏斗を別途用意し、これらの二つの滴下漏斗からそれぞれを2時間かけて  
前記の反応器中に滴下した。滴下終了後は70から80℃で2時間保温した。その後  
、窒素ガスを停止し水蒸気蒸留により溶剤であるP G M を系外へ除去し、48%  
苛性ソーダ29.1 g とイオン交換水200 g を添加して中和を行った。得られた高分  
子水溶液は無色透明溶液であった。

#### 製造例 4 - 3

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に重合溶剤であるP G M を150 g 入れ窒素ガ  
スを吹き込み攪拌しながら還流温度まで加熱した。別途、スチレン60.0 g、メタ  
アクリル酸30.0 g、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メタクリロキシエチルフェ  
ニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール10.0 g を仕込んだ滴下漏斗を用意した。また  
P G M 100 g と重合開始剤ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート2.0 g を入  
れ滴下漏斗を別途用意し、これらの二つの滴下漏斗からそれぞれを2時間かけて  
前記の反応器中に滴下した。滴下終了後は70から80℃で2時間保温した。その後  
、窒素ガスを停止し水蒸気蒸留により溶剤であるP G M を系外へ除去し、48% 苛  
性ソーダ29.1 g とイオン交換水200 g を添加して中和を行った。得られた高分子  
水溶液は淡黄色透明溶液であった。

#### 製造例 4 - 4

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に重合溶剤であるP G M を150 g 入れ窒素ガ  
スを吹き込み攪拌しながら還流温度まで加熱した。別途、スチレン50.0 g、メタ  
アクリル酸30.0 g、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メタクリロキシエチルフェ  
ニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール20.0 g を仕込んだ滴下漏斗を用意した。また  
P G M 100 g と重合開始剤ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート2.0 g を入  
れ滴下漏斗を別途用意し、これらの二つの滴下漏斗からそれぞれを2時間かけて  
前記の反応器中に滴下した。滴下終了後は70から80℃で2時間保温した。その後  
、窒素ガスを停止し水蒸気蒸留により溶剤であるP G M を系外へ除去し、48% 苛



性ソーダ 29.1 g とイオン交換水 200 g を添加して中和を行った。得られた高分子水溶液は淡黄色透明溶液であった。

### 【0102】

#### 実施例 28

#### <液体組成物の調整>

インクの調整は以下の通りに行う。すなわち製造例 4-1 で得られた水溶性高分子共重合体をグリセリン、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、イオン交換水と以下に記載する質量比で混合し、30分攪拌する。その後、0.2  $\mu$  m のメンブランフィルターで濾過し、液体組成物 41 を調整した。

### 【0103】

上記で作成した被記録媒体 B に、インクジェットプリンター（B J F 870、キヤノン（株）製）を用いて下記組成のカラーインクの単色印字（100%）を行った後、各色インクのべた印字を行った部位を完全に覆うように液体組成物のべた印字（200%）を行った記録物の耐ガス性、耐光性を評価した。また UV 吸光スペクトル測定も行った。

#### 液体組成物 41

グリセリン：7 質量%

ジエチレングリコール：5 質量%

トリメチロールプロパン：7 質量%

製造例 4-1 で得られた水溶性高分子共重合体

（ポリマー固形分濃度として）：4 質量%

イオン交換水：77 質量%

（耐ガス性）

上記で作成したブラック単色ベタ部（100%）を、オゾン曝露試験機（スガ試験機社製）に入れて、23℃、60% R H の条件下で、濃度 3ppm のオゾン中に 6 時間曝露し、耐ガス性をオゾン曝露試験後の画像濃度変化率（%）で評価した。

### 【0104】

## 【数 6】

耐ガス性(%)=(オゾン暴露試験後画像濃度/オゾン暴露試験前の画像濃度)×100(%)

## 【0105】

## &lt;耐光性&gt;

上記で作成したマゼンタ単色ベタ部(100%)を、蛍光灯耐光性試験機を用いて、下記条件で耐光暴露試験を行ない、耐光性を耐光性試験後の画像濃度変化率(%)で評価した。

## 【0106】

## 【数 7】

耐光性(%)=(蛍光灯試験後画像濃度/蛍光灯試験前の画像濃度)×100(%)

## 【0107】

試験条件；

照射光量：70 k l u x

試験時間：620時間

試験層内温湿度条件：24℃・60%RH

フィルタ：ソーダライム

## &lt;UV吸光スペクトル測定&gt;

上記液体組成物 41 をPETフィルム上に塗布し薄膜形成させ、PETフィルムをブランクとしてUV吸光スペクトル（日立製作所製：U-3300）を測定したところ、最大吸収波長が338.5nmであり、吸光度が0.15であった。さらにSEM観察の結果、膜厚が0.48μmであったので、吸光係数を算出した結果、e=0.31であった。

## 【0108】

（実施例 29～31）

以下の液体組成物を液体組成物 41 に準じて調整した。

液体組成物 42

グリセリン：7質量%

ジエチレングリコール：5 質量%

トリメチロールプロパン：7 質量%

製造例 4-2 で得られた水溶性高分子共重合体

(ポリマー固形分濃度として)：4 質量%

イオン交換水：77 質量%

液体組成物 43

グリセリン：7 質量%

ジエチレングリコール：5 質量%

トリメチロールプロパン：7 質量%

製造例 4-3 で得られた水溶性高分子共重合体

(ポリマー固形分濃度として)：4 質量%

イオン交換水：77 質量%

液体組成物 44

グリセリン：7 質量%

ジエチレングリコール：5 質量%

トリメチロールプロパン：7 質量%

製造例 4-4 で得られた水溶性高分子共重合体

(ポリマー固形分濃度として)：4 質量%

イオン交換水：77 質量%

実施例 28 と同様に、液体組成物 42 から 44 についても、評価を行った。

#### 【0109】

比較例 4

液体組成物を塗布しないこと以外は実施例 28 と同様に評価を行った。

#### 【0110】

実施例 28 から 31 の耐ガス性、耐光性評価結果を比較例 4 とあわせて表 52 に示した。

#### 【0111】

【表 7】

表 7

| 例       | 液体組成物     |      |        |
|---------|-----------|------|--------|
|         |           | 耐ガス性 | 耐光性    |
| 実施例 2 8 | 液体組成物 4 1 | 9 8  | 7 6    |
| 実施例 2 9 | 液体組成物 4 2 | 9 8  | 7 9    |
| 実施例 3 0 | 液体組成物 4 3 | 9 8  | 8 0    |
| 実施例 3 1 | 液体組成物 4 4 | 9 8  | 8 1    |
| 比較例 4   | ブランク      | 1 9  | 7 3. 5 |

## 【0112】

表 7 より、製造例 4-1 から 4-4 で得られた高分子共重合体を含有するインクジェット記録用インク液体組成物を塗布する事により、優れた耐光性が得られた。

## 【0113】

PET フィルム上に各液体組成物を塗布し薄膜を形成させ、UV 吸光スペクトルを用いて測定し、最大吸収波長と吸光係数を算出した結果を表 8 に示した。

## 【0114】

【表 8】

表 8

|        | $\lambda_{\max}$ | 吸光係数 |
|--------|------------------|------|
| 実施例 28 | 338.5            | 0.31 |
| 実施例 29 | 338.5            | 1.56 |
| 実施例 30 | 338.5            | 3.01 |
| 実施例 31 | 338.5            | 5.98 |
| 比較例 4  | 400 nm 以下の吸収なし   |      |

## 【0115】

実施例 32 ~ 40

(液体組成物の製造 5)

{液体組成物 5 A}

ラジカル開始剤を用いた溶液重合法により合成したスチレン-アクリル共重合体 6 A (St/AA=70/30 (wt %)、分子量: 10500、酸価 206) を用いて、下記組成の液体組成物 6 A を作成した。なお、塩基性物質としては水酸化カリウムを

用い、各液体組成物の pH が 8.0 となるように添加量は調整した。

- ・ スチレン-アクリル共重合体 6 A : 3 部
- ・ グリセリン : 7 部
- ・ ジエチレングリコール : 5 部
- ・ 水 : 85 部

{液体組成物 5 B、5 C}

スチレン-アクリル共重合体を表 9 に示すようにかえた以外は液体組成物 5 A と同様にして液体組成物 5 B、5 C を調整した。なお、表 9 における St はスチレンモノマーを AA はアクリル酸モノマーを示す。

(記録媒体の製造)

{記録媒体 5 A}

米国特許明細書第 4242271 号に記載された方法でアルミニウム sec-ブトキシドを製造した。上記アルミニウム sec-ブトキシド濃度 7.5 質量%の sec-ブチルアルコールの混合液を、水 30 質量%を含有する sec-ブチルアルコールの混合液により 85℃で加水分解してアルミナスラリーを得た。このアルミナスラリーを電磁攪拌式オートクレープ中、125℃、3 h エージングした後、直ちに固形分濃度 20 質量%となる量の水を加え冷却した。更に 3.8%の硝酸水溶液により pH 調整してアルミナ水和物 6 A を得た。このコロイダルゾルを乾燥して得たアルミナ水和物 A を X 線回折により測定したところ、擬ベーマイト構造を有するものであった。また、この時の BET 表面積は、 $175 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は  $0.65 \text{ (ml/g)}$  であった。なお、比表面積、細孔容積は下記の方法でもとめた。

1) 細孔容積 (P V) : 120℃で 24 時間脱気処理した後、窒素吸着脱離法によりカントクローム社製、「オートソープ I」(商品名)を用いて測定した。

2) BET 比表面積 (S A) : Brunauer らの方法を用いて計算し、求めた。

【0 1 1 6】

ポリビニルアルコール PVA117 (商品名: クラレ社製) を純水に溶解して 9 質量%の溶液を得た。アルミナ水和物 A のコロイダルゾルを濃縮して 1.7 質量%の溶液を得た。上記アルミナ水和物 A のコロイダルゾルとポリビニルアルコール溶液を、アルミナ水和物 6 A 固形分とポリビニルアルコール固形分が質量比で 10

： 1 になるように混合攪拌して、分散液を得た。バライタ層を有する基材のバライタ層上にあらかじめ 5 w t % のほう酸ナトリウム水溶液をエアナイフコーターで  $10 \text{ g/m}^2$  塗布した後、上記分散液をダイコートにより乾燥厚  $30 \text{ g/m}^2$  で塗工した。この時の基材は、秤量  $150 \text{ g/m}^2$ 、ステキヒトサイズ度 200 秒の繊維状基体上に、硫酸バリウム 100 質量部に対しゼラチン 10 質量部からなるバライタ組成物を乾燥質量  $30 \text{ g/m}^2$  となるように塗工し、カレンダー処理を行ったものである。

#### 【 0 1 1 7 】

バライタ層を有する基材上に設けたインク受容層表面にリウエットキャストコーターを用いて、熱湯（ $80^\circ\text{C}$ ）を用いたリウエットキャスト処理を行い、光沢感のある記録媒体を得た。更に、裏面に押し出しラミネート機を用いて  $20 \text{ g/m}^2$  となるようにポリエチレンを張り合わせた。記録媒体の表面 pH は 7. 2 であった。

#### 【 0 1 1 8 】

上記のように作成した記録媒体上にワイヤーバーにより、硝酸水溶液を塗工、乾燥して表面 pH 6. 0 に調整した記録媒体 5 A を得た。

{記録媒体 5 B ~ 5 D}

記録媒体 A に用いたアルミナ水和物合成時の温度、エージング時間を変化させて表 1 0 に示すアルミナ水和物 5 B ~ 5 D を用いた以外は記録媒体 5 A と同様にして記録媒体 5 B ~ 6 D を得た。

#### 【 0 1 1 9 】

（色材を含む記録液の製造）

{記録液 5 A}

下記組成の記録液 5 A を調整した。

#### 【 0 1 2 0 】

インク組成

- ・ インク染料（Y、M、C または B k）： 5 部
- ・ エチレングリコール： 10 部
- ・ ポリエチレングリコール： 10 部
- ・ 水： 7 5 部

## インク染料

Y : C. I. アシッドイエロー23

M : C. I. アシッドレッド52

C : C. I. ダイレクトブルー199

B k : C. I. フードブラック 2

{記録液 5 B}

下記組成の記録液 5 B を調整した。

【 0 1 2 1 】

## インク組成

・インク染料 (Y、M、C、B k) : 5 部

・エチレングリコール : 10部

ポリエチレングリコール : 10部

アセチレノール E H (川研ファインケミカル工業製) : 2 部

・水 : 73部

## インク染料

Y : C. I. アシッドイエロー23

M : C. I. アシッドレッド52

C : C. I. ダイレクトブルー199

B k : C. I. フードブラック 2

液体組成物、記録液、記録媒体及び被覆層形成方法を表 9、1 0 及び 1 1 に示した組み合わせで下記評価を行った。

(評価方法)

(印字)

記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置 (キヤノン製 B J F 6 6 0) を用いて下記組成のカラーインクの単色印字 (1 0 0 %) と 2 次色印字 (2 0 0 %) を行った。

(被覆層形成 : インクジェット (I J) 方法)

上記色材を含む記録液の印字後、5 秒及び 6 0 秒後に各色インクのベタ印字を

行った部位を完全に覆うように同じ方法で液体組成物のベタ印字（200%）を行った。

（被覆層形成：塗布方式）

上記色材を含む記録液の印字後、5秒及び60秒後に各色インクのベタ印字を行った部位を完全に覆うようにロールコーター（RC）で液体組成物を20g/m<sup>2</sup>付与した。

（耐ガス性）

上記で作成したブラック単色ベタ部（100%）を、オゾン曝露試験機（スガ試験機社製）に入れて、23℃、60%RHの条件下で、濃度3ppmのオゾン中に6時間曝露し、耐ガス性をオゾン曝露試験後の画像濃度変化率（%）で評価した。

耐ガス性（%）＝（オゾン曝露試験後画像濃度/オゾン曝露試験前の画像濃度）×100（%）

（被覆層のべとつき）

上記で作成した被覆層形成後の画像記録物のべとつき感を下記基準で評価した。

◎：被覆層形成後20秒後でべとつき感がない

○：被覆層形成後20秒後でべとつき感は若干有るものの、60秒後ではなくなる。

×：被覆層形成後60秒後でべとつき感がある。

（発色性）

上記で作成した被覆層形成後の画像記録物の黒インク単色ベタ（100%）部のODを測定（X-Rite社製、310TR）した。

（にじみ）

上記で作成したベタ画像の縁部のにじみを下記基準で目視評価した。

○：2次色ベタ印字（200%）でにじみは発生していない。

△：単色ベタ印字（100%）でにじみは発生していない。

×：単色ベタ印字（100%）でにじみが発生している。

（ビーディング）

上記で作成したベタ画像のビーディングを下記基準で目視評価した。

○：2次色ベタ印字（200%）でビーディングは発生していない。



△：単色ベタ印字（100％）でビーディングは発生していない。

×：単色ベタ印字（100％）でビーディングが発生している。

【0 1 2 2】

【表 9】

表 9

| 液体組成物 | 5 A   | 5 B   | 5 C     |
|-------|-------|-------|---------|
| St/AA | 70/30 | 62/38 | 55/45   |
| 酸価    | 206   | 252   | 297     |
| 分子量   | 10500 | 9 千   | 1 万 3 千 |

【0 1 2 3】

【表 1 0】

表 1 0

| 記録媒体                                   | 5 A  | 5 B  | 5 C  | 5 D |
|--|------|------|------|-----|
| アルミナ水和物                                | 5 A  | 5 B  | 5 C  | 5 D |
| B E T 表面積<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 175  | 198  | 227  | 149 |
| 細孔容積<br>( $\text{ml/g}$ )              | 0.65 | 0.57 | 0.51 | 0.7 |

【0 1 2 4】

【表 11】

表 11

| 実施例                       | 32   | 33   | 34   | 35   | 36   | 37   | 38   | 39   | 40   |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 液体組成物                     | 5A   | 5B   | 5B   | 5B   | 5B   | 5C   | 5A   | 5A   | 5C   |
| 記録液                       | 5A   | 5A   | 5B   | 5A   | 5A   | 5B   | 5A   | 5A   | 5A   |
| 記録媒体                      | 5A   | 5B   | 5B   | 5C   | 5D   | 5B   | 5A   | 5C   | 5B   |
| K $\alpha$ 1              | 1    | 1.1  | 1.1  | 0.5  | 1.5  | 0.8  | 1    | 0.3  | 2    |
| K $\alpha$ 2              | 2.5  | 1.5  | 1    | 0.5  | 3    | 1    | 2.5  | 0.5  | 1.5  |
| K $\alpha$ 1/K $\alpha$ 2 | 0.4  | 0.73 | 1.1  | 1    | 0.5  | 0.8  | 0.4  | 0.6  | 1.3  |
| 被覆層形成方法<br>(5秒後)          | IJ   | IJ   | IJ   | IJ   | IJ   | IJ   | RC   | IJ   | IJ   |
| 耐ガス性                      | 99%  | 99%  | 99%  | 99%  | 99%  | 99%  | 99%  | 99%  | 99%  |
| べとつき感                     | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ○    | ◎    |
| OD                        | 2.12 | 2.28 | 1.95 | 2.22 | 2.04 | 2.00 | 2.12 | 2.37 | 1.87 |
| ピーディング                    | ○    | ○    | ○    | △    | ○    | ○    | ○    | △    | ○    |
| にじみ                       | ○    | ○    | △    | △    | ○    | ○    | ○    | △    | △    |
| 被覆層形成方法<br>(60秒後)         | IJ   | IJ   | IJ   | IJ   | IJ   | IJ   | RC   | IJ   | IJ   |
| 耐ガス性                      | 99%  | 99%  | 99%  | 99%  | 99%  | 99%  | 99%  | 99%  | 99%  |
| べとつき感                     | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ○    | ◎    |
| OD                        | 2.09 | 2.28 | 2.31 | 2.43 | 2.01 | 1.98 | 2.05 | 2.46 | 1.92 |
| ピーディング                    | ○    | ○    | ○    | △    | ○    | ○    | ○    | △    | ○    |
| にじみ                       | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    |

IJ: インクジェット

RC: ロールコート

## 【0125】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、ノズル目詰まりを発生することなく、耐ガス性、耐擦性に優れた低ランニングコストで小型化、高速化が容易な画像記録物形成方法を提供することが可能である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

## 【図 2】

本発明にかかる液体組成物を収納した記録ユニットと、Y、M、C及びBkのインクを各々収納した記録ユニットと、が同一キャリッジ上に装着された状態を示す概略図である。

## 【図 3】

本発明にかかる、インクと液体組成物とが各々収容されている収容部を具備し

ているカートリッジの概略図である。

【図 4】

図 3 のカートリッジが装着された記録ヘッドの概略図である。

【図 5】

図 1 のインクジェット記録装置の記録ヘッド部の一態様のオリフィス部の拡大図である。

【図 6】

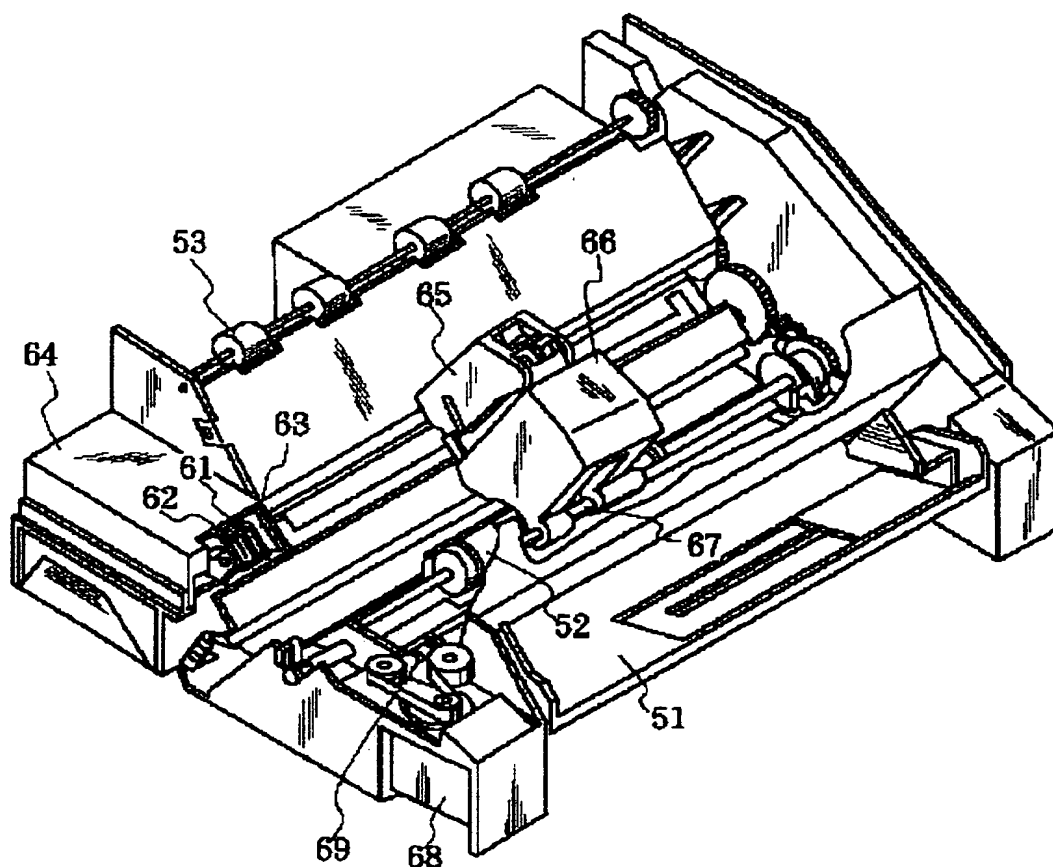
本発明にかかる液体組成物のローラ塗布装置のローラ塗布部の模式図である。

【符号の説明】

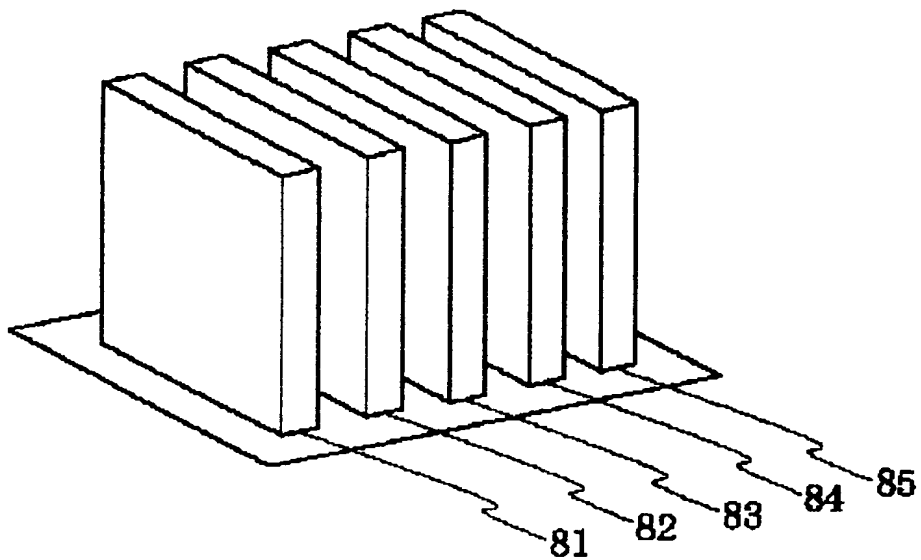
- 36 塗布ローラ
- 38 中間塗布ローラ
- 40 塗布部材
- 41 ブレード
- 42 タンク
- 43 液体組成物カートリッジ
- 61 ワイピング部材
- 62 キャップ
- 63 インク吸収体
- 65 記録ヘッド
- 66 キャリッジ
- 81、82、83、84、85 記録ヘッド
- 1001 カートリッジ
- 1101 記録ヘッド

【書類名】 図面

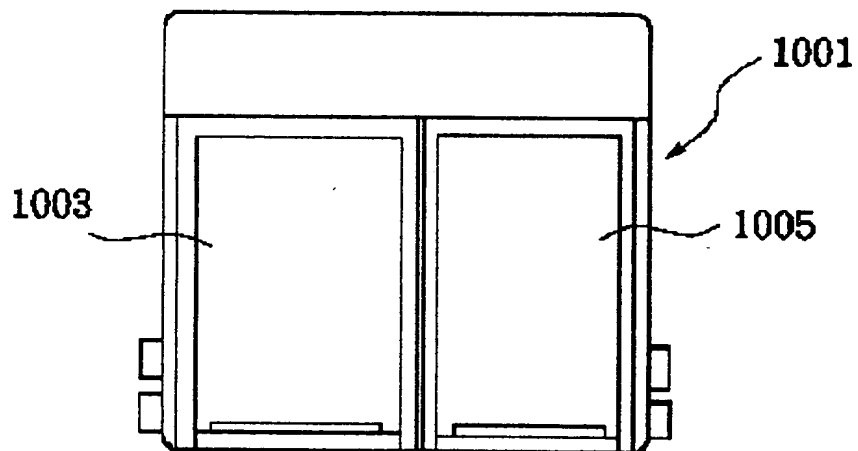
【図 1】



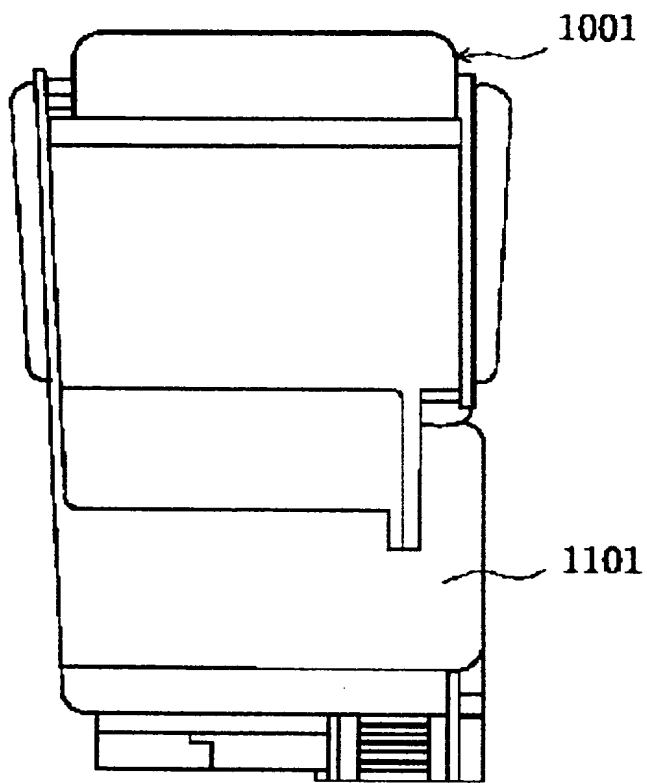
【図 2】



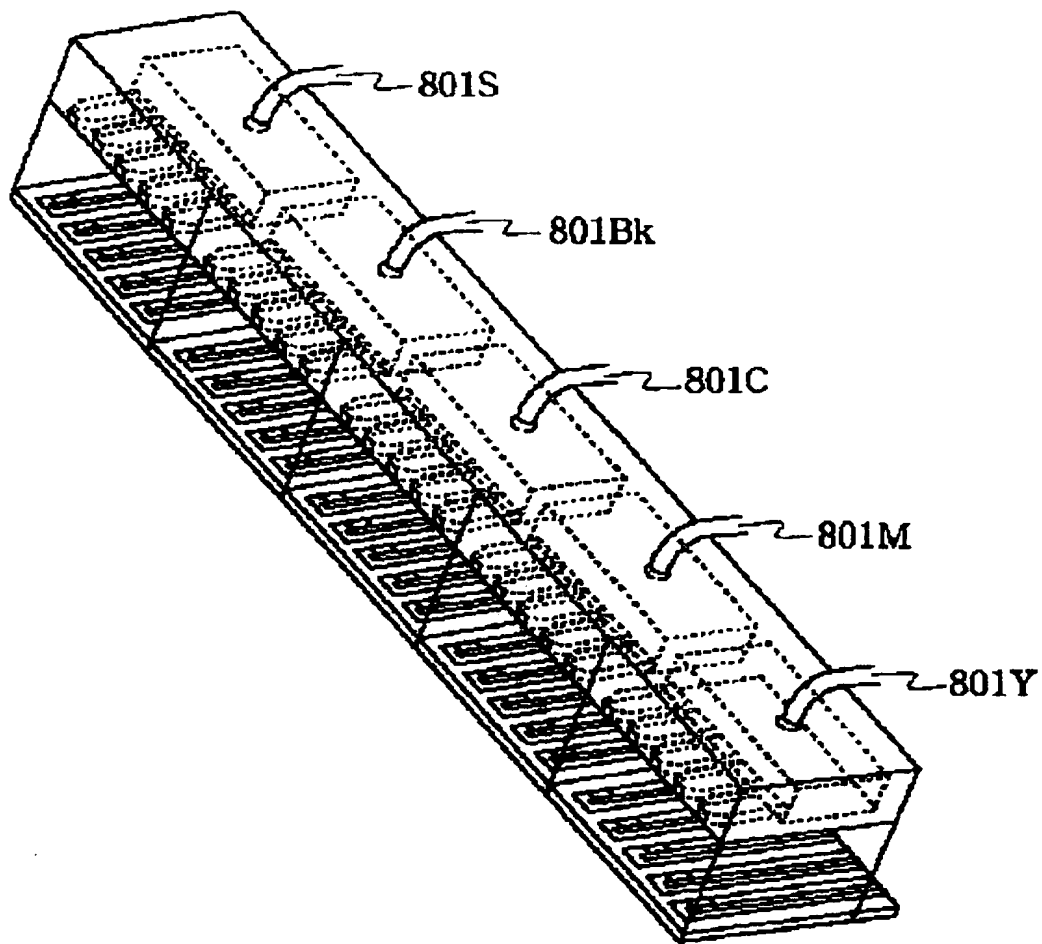
【図 3】



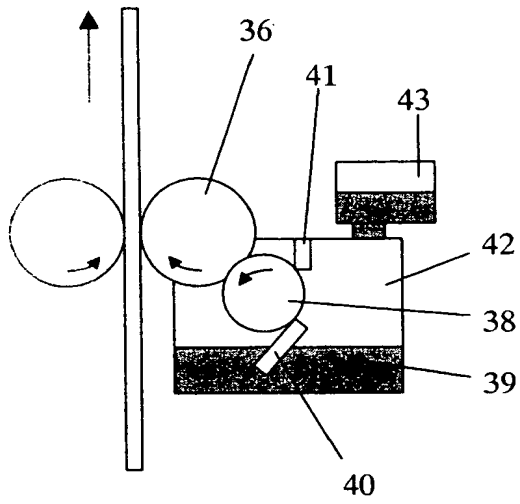
【図 4】



【図 5】



【図 6】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 画像品位、耐ガス性、耐擦性に優れた画像記録物を、被覆層形成用の液体の使用によるインクジェット記録装置のノズル目詰まりの発生を防止でき、かつ小型化された装置によっても画像品位、耐ガス性、耐擦性に優れた画像記録物を形成可能である画像記録物の形成方法を提供すること。

【解決手段】 一般式(1)： $-COOA$ で表される構造を有する高分子が水性媒体に溶解した状態で含有される液体組成物を、記録媒体の画像がインクジェット記録方法により記録された画像面に付与し、画像面のpHの作用により高分子を液体組成物中から不溶化させて画像面を被覆する被覆層を形成することで、被覆層形成部に耐ガス性や耐擦性、汚れ付着防止を付与する。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 2 8 7 6 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社